

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 6 : C08L	A2	(11) Numéro de publication internationale (43) Date de publication internationale: 17 juin 1999 (97.06.99)	WO 99/29772
(21) Numéro de la demande internationale: (22) Date de dépôt international:	PCT/FR98/02455 7 décembre 1998 (07.12.98)	(81) États désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BE, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GR, GU, HK, HU, IL, IN, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LU, LV, MD, MG, MK, MW, MY, NA, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SG, SI, SK, SL, TJ, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW; inter ARIP (AM, AZ, BY, CG, CZ, MD, NI, PL, PT, SE, SI, TJ, TT, UA, UZ, VN); autres pays (AM, AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), avant OAPI (BF, BI, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, NG, TD, TG).	
(30) Données relatives à la priorité: 97/1339	5 décembre 1997 (05.12.97) FR	Publié <i>Sous rapport de recherche internationale, avec république dès réception de ce rapport.</i>	
(71) Déposant ( <i>pour tous les États désignés sauf US</i> ): ATOCHEM S.A. [FR/FR], 48, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).			
(72) Inventeurs; et (73) Invention/Déposants (US seulement): [FR/FR] COURT, François [FR/FR]; Village de l'Église, F-92470 Fontaine l'Abbé [FR/FR]; LEILLER, Ludwik [FR/FR]; 29, avenue de Lantaille, F-75016 Paris (FR); MOLIERAN, Ahmed [MA/DE]; Ostenseigne 85, D-80925 Ulm (DE); NAVARRO, Christophe [FR/FR]; La Baronn 12, F-64820 Bideche [FR/FR]; ROYACKERS, Vincent [FR/FR]; 9, rue Muthlike, F-27390 Benay (FR).			
(74) Mandataire: TEPRIDIA Industrielle, Cours Michelet - La Défense 10, F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).			
(54) Titre: COMPOSITIONS BASEES ON SEMICRYSTALLINE THERMOPLASTIC RESINS AND BLOCK COPOLYMERS, RESULTING MATERIALS AND METHODS FOR OBTAINING SAME			
(54) Titre: COMPOSITIONS A BASE DE RESINES THERMOPLASTIQUES SEMI-CRISTALLINES ET DE COPOLYMERES A BLOCS, LES MATERIAUX OBTENUS ET LEURS PROCEDÉS D'OBTENTION			
(57) Abstract <p>The invention concerns compositions based on semicrystalline thermoplastic resins and ABC block copolymers resulting in materials or objects having improved impact strength, elongation at break, resistance to stress cracking and deformation, thermal resistance relative to semicrystalline resin(s) on their own or mixed with conventional shock-resistant additives while maintaining a high modulus, therefore a certain rigidity. They are generally suitable for producing objects such as sheets, films, tube sheathing, pipes, tubes, yams, strand, cable sheaths, gay lines, impervious sheaths, sleeves, monolayers or multilayers, components, moulded plates, thermoformed parts, sections, bottles, powders for coating substrates. The materials or object resulting from said compositions have characteristic morphology profile, sections, electronic microscopy.</p>			
(57) Abrégé <p>Ces compositions à base de résine thermoplastique semi-cristalline et de copolymères à blocs ABC conduisent à des matériaux ou à des objets qui présentent une résistance aux chocs, un allongement à la rupture, une résistance à la fissuration et à la déformation sous contrainte, une tenue thermique améliorée par rapport à la ou les résines semi-cristallines seules ou mélangées à des additifs choisis classiques tout en conservant un module élevé, donc une certaine rigidité. D'une manière générale, elles conviennent pour la réalisation d'objets, d'articles tels que feuilles, films, gaine de tubes, tuyaux, tubes, câbles, fils tressés, gaines de câbles, haubans, gaines d'étanchéité, manchons râteau-ou multicouches, pièces de forme, plaques moulées, thermoformées, profilés, boudilles, poudres pour le revêtement de substrats. Les matériaux ou objet obtenus à partir de ces compositions présentent une morphologie caractéristique visible en microscopie électronique.</p>			

1

Compositions à base de résines thermoplastiques semi-cristallines et de copolymères à blocs, les matériaux obtenus et leurs procédés d'obtention.

La présente invention concerne des compositions à base de polymères thermoplastiques semi-cristallins, des matériaux obtenus à partir de ces compositions et leurs procédés d'obtention. De mise en œuvre et de transformation aisées, les résines thermoplastiques sont largement utilisées dans de nombreux domaines en fonction de leurs propriétés mécaniques et chimiques propres.

Parmi les résines thermoplastiques semi-cristallines, on peut notamment citer des polyamides (PA), des polyoléfines, des résines fluorées, des résines vinyliques, des polyesters, des polycarbonates, des polyoxyalkylènes, des polyuréthanes, des polysiloxanes.

Mais leurs propriétés mécaniques, chimiques et/ou thermiques n'étant pas toujours suffisantes, notamment leur résistance aux chocs à température ambiante et/ou à basse température ainsi que leur allongement à la rupture, on est souvent amené à leur ajouter des additifs spécifiques.

Pour améliorer certaines propriétés notamment la résistance au choc, on peut ajouter des plastifiants qui abaissent les forces d'interaction intermoléculaires et provoquent une diminution du module et donc un assouplissement du polymère auquel ils sont ajoutés, ce qui n'est pas forcément recherché pour certaines applications. Par ailleurs, ces substances présentent l'inconvénient bien connu d'exsuder plus ou moins rapidement du matériau polymère auxquelles elles sont incorporées ce qui se traduit donc par une diminution de la résistance aux chocs et s'accompagne parfois d'un retrait du matériau.

On a également proposé d'ajouter des élastomères et/ou des élastomères thermoplastiques (TPE) comme additifs choc comme décrit dans EP 239707. Les compositions ainsi obtenues présentent une résistance aux chocs améliorée par rapport à la résine thermoplastique seule mais il est nécessaire d'incorporer une quantité importante d'élastomères ou de TPE au sein de la composition pour obtenir une amélioration notable de ces propriétés, typiquement de l'ordre de 20

2

% en poids de la masse totale de la composition et ceci nuit aux propriétés intrinsèques de la résine thermoplastique semi-cristalline.

Il est connu dans l'art antérieur que lorsqu'on ajoute à une résine thermoplastique semi-cristalline des additifs classiques, chocs ou autres, les domaines constitués de ces additifs ont tendance à se regrouper entre-eux dans la résine. Ce phénomène, nuisible aux propriétés du matériau final obtenu par mise en forme de la composition, est appelé coalescence.

Une autre solution technique connue consiste à associer par la voie alliage un autre polymère à la résine thermoplastique dont on veut améliorer les propriétés. Mais le mélange de polymères de natures chimiques différentes est souvent difficile à réaliser étant donné l'incompatibilité qui peut exister entre les résines que l'on souhaite associer ; cette incompatibilité se traduit par une macroseparation de phases qui peut conduire, si elle n'est pas contrôlée, à des matériaux de morphologie grossière et donc de propriétés mécaniques mauvaises. Pour résoudre ce problème, on ajoute un agent dit compatibilisant qui se localise à l'interface entre les polymères incompatibles, dont le rôle est de réduire la taille des phases distinctes à quelques micromètres en limitant la coalescence. L'ajout de ces agents compatibilisants, (ou leur synthèse in situ) a pour effet d'une part de réduire la taille des domaines constitués par le second polymère dispersés dans la matrice constituée du premier polymère et d'autre part d'améliorer la cohésion entre ces domaines et la matrice. Des agents compatibilisants (copolymère(s) à blocs) de résines incompatibles sont décrits par exemple dans DE 4416853 et DE 4416855. Mais pour de nombreuses applications, cette voie ne permet pas d'obtenir des matériaux ayant les propriétés mécaniques et de résistance chimique requises.

Le brevet US-A-5484838 divulgue un mélange d'au moins deux polymères choisis dans une collection de polymères. Parmi ces polymères sont indiqués le copolymère bloc styrène-butadiène et le copolymère bloc méthylméthacrylate styrène-butadiène. Pour l'homme du métier, le premier copolymère est reconnu comme un dibloc ou chacun des blocs figure séparé par un seul trait d'union. De même, pour la même raison le deuxième copolymère bloc est reconnu comme étant un dibloc où chacun des blocs figure séparé par un seul trait d'union, et est

3

constitué d'un bloc formé de monomères méthacrylate de méthyle et styrène et d'un bloc polybutadiène.

La demande de brevet JP-A-63-308055 décrit une composition à base de poly(difluorure de vinylidène) (PVDF) comprenant un copolymère bloc de type dibloc A-B, tribloc A-B-A ou en étoile à branches A-B selon le nombre de groupe dithiocarbonate de l'amorceur radicalaire utilisé dans la synthèse du copolymère.

Le ou les monomères utilisés pour synthétiser le bloc A compatible avec le PVDF sont choisis parmi le méthacrylate de méthyle, l'acrylate de méthyle et l'acétate de vinyle.

De préférence, le bloc B a une température de transition vitreuse Tg ne dépassant pas 0°C et mieux ne dépassant pas -10°C.

Sur la base de ces valeurs de Tg, le monomère destiné à constituer le bloc B est choisi en se basant sur les valeurs de Tg connues des homopolymères de poids moléculaire d'au moins 10 000, obtenus par polymérisation radicalaire classique. Ainsi l'acrylate d'éthyle conduit à un tel homopolymère de Tg = -24°C. La liste proposée contient : l'acrylate de butyle (-54°C) l'acrylate de 2-éthylhexyle (-65°C), l'acrylate d'hydroxyéthyle (-15°C), le méthacrylate de 2-éthylhexyle (-10°C).

Le bloc B peut être constitué également de plusieurs monomères choisis en fonction de la Tg, de leur homopolymère correspondant et dans des proportions calculables de façon à obtenir pour le copolymère bloc B une Tg non supérieure à 0°C.

Le copolymère bloc contient de 5 à 75 % en poids de bloc A par rapport au poids total et la composition contient de préférence de 5 à 30 parties du copolymère bloc pour 100 parties en poids de PVDF.

Cette composition à base de PVDF (Kynar 740®) est décrite comme ayant des propriétés améliorées par rapport à celles du PVDF seul, notamment en ce qui concerne la flexibilité, la résistance au choc, la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture.

Cette composition de l'art antérieur présente cependant des inconvénients. Tout d'abord l'amorceur radicalaire dithiocarbonate contient du soufre et ladite composition a tendance à se colorer en jaune. De plus, les exemples 1 à 5

4

montrent que dans la synthèse des copolymères bloc, il y a formation d'homopolymère(s) à des teneurs de 13 à 18 %. Ces homopolymères peuvent être extraits du dibloc par l'acétone. Enfin, lorsque le bloc B est incompatible avec le PVDF, comme il est de nature élastomérique, il constitue des zones discrètes molles. Ces zones molles ont pour effet de rendre la composition plus molle que le PVDF seul. Autrement dit, la température limite ou maximum d'utilisation de la composition, caractérisée par la température Vicat, est diminuée et cela constitue un inconvénient important.

Le brevet JP-B-46-7457 décrit une composition à base de poly(chlorure de vinyle) (PVC) comprenant un copolymère bloc de type dibloc A-B.

Le dibloc A-B est obtenu par polymérisation anionique vivante du bloc B puis du bloc A.

Le monomère utilisé pour synthétiser le bloc B élastomérique est un diène choisi parmi le butadiène, l'isoprène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2-phényl-1,3-butadiène.

Le monomère utilisé pour synthétiser le bloc A à partir du polymère B vivant est le méthylméthacrylate (MMA).

Le copolymère dibloc A est donc du poly(MMA)-poly(diène) et contient de 20 à 80 % en poids de poly(MMA) et de 80 à 20 % en poids de poly(diène).

Il est indiqué que le copolymère dibloc poly(MMA)-poly(diène) contient une petite quantité d'homopolymère polydiène et qu'il est possible d'enlever cet homopolymère par extraction par un solvant tel que l'éther de pétrole ou le cyclohexane.

Le matériel obtenu à partir de la composition de PVC contenant ce dibloc poly(MMA)-poly(diène) est décrit comme ayant de meilleures propriétés qu'un matériau obtenu à partir d'une composition de PVC mélangé à un élastomère constitué par un copolymère statistique.

La résistance au choc, la contrainte à la rupture et la transparence sont augmentées de manière sélective. Par contre la dureté (Rockwell R) des différents matériaux du tableau 1, est inférieure à celle du PVC non modifié et plus la teneur en copolymère dibloc est élevée plus la dureté du matériau diminue.

5

Le tableau 1 montre également une diminution de transparence et une augmentation de la turbidité ("Haze") avec l'accroissement de la teneur en copolymère dibloc.

Cette situation est gênante pour les utilisations du matériau obtenu à partir du mélange PVC + poly(MMA)-poly(diène) car on cherche à améliorer la résistance au choc sans baisser la dureté ou sans réduire la plage de température d'utilisation du matériau. Cette plage de température est caractérisée par la température Vicat ou point Vicat.

Le premier but de la présente invention est de proposer des compositions comprenant :

- une résine thermoplastique semi-cristalline  $X_1$  ou plusieurs résines thermoplastiques compatibles  $X_1$  à  $X_n$  dont au moins une  $X_1$  est semi-cristalline, et
- au moins un copolymère à blocs (séquences),
- n étant un nombre entier égal ou supérieur à 1,

15

conduisant, par mise en forme, à des matériaux ou à des objets ayant une bonne dureté et présentant une résistance aux chocs, un allongement à la rupture, une résistance à la fissuration, une résistance à la déformation sous contrainte, et une tenue thermique (plage de température d'utilisation) améliorés par rapport à la ou les résines semi-cristallines seules ou mélangées aux additifs connus de l'art antérieur.

20

Le problème ci-dessus se pose notamment pour les polymères ou copolymères thermoplastiques halogénés, notamment le PVDF, le PVC ou le PVC chloré (PVCC).

25

Par ailleurs, la demanderesse a constaté que les compositions, ci-dessus rapportées, à base PVDF ou de PVC et contenant des blocs de type dibloc A-B ou A-B-A ou en étoile de branches A-B présentent un inconvénient majeur dès lors qu'elles contiennent des homopolymères de type A ou B sous produits de la synthèse de ces blocs : la présence des homopolymères est particulièrement néfaste pour les propriétés mécaniques du matériau notamment en ce qui concerne leur dureté au point Vicat et particulièrement leur comportement en traction.

30

6

Les documents cités ci-dessus ont prévu éventuellement une purification des copolymères blocs à la fin de leur synthèse par extraction sélective à l'aide de solvant (acétone, éther de pétrole ou cyclohexane). Cette extraction est une étape de purification à la fois coûteuse et fastidieuse et qui présente un inconvénient notable de mise en oeuvre industrielle des enseignements des deux documents japonais ci-dessus.

5

Ainsi, un second but de présente invention est de trouver au problème déjà exposé une solution technique ne nécessitant pas d'extraction sélective par des solvants et par conséquent procurant une faisabilité industrielle fortement simplifiée.

10

Le premier but est atteint par une composition destinée à être formée en un matériau ou un objet et comprenant :

- une résine thermoplastique semi-cristalline  $X_1$  ou plusieurs résines thermoplastiques compatibles  $X_1$  à  $X_n$  dont au moins une  $X_1$  est semi-cristalline, et
- au moins un copolymère à blocs (séquences),
- n étant un nombre entier égal ou supérieur à 1,

15

caractérisée en ce que :

- le copolymère à blocs comporte au moins trois blocs A, B et C reliés entre-eux dans cet ordre, chaque bloc étant soit un homopolymère soit un copolymère obtenu à partir de deux ou plusieurs monomères, le bloc A étant relié au bloc B et le bloc B au bloc C au moyen d'une liaison covalente ou d'une molécule intermédiaire reliée à l'un de ces blocs par une liaison covalente et à l'autre bloc par une autre liaison covalente, et en ce que :

20

- le bloc A est compatible avec la ou les résines thermoplastiques  $X_1$  à  $X_n$ ,
- le bloc B est incompatible avec la ou les résines thermoplastiques  $X_1$  à  $X_n$  et incompatible avec le bloc A,

25

- le bloc C est incompatible avec la ou les résines thermoplastiques  $X_1$  à  $X_n$ , le bloc A, et le bloc B.

30

En général, le bloc B a une température de transition vitreuse  $Tg(B)$  inférieure à 23°C.

Avantageusement, la  $Tg(B)$  du bloc B est inférieure à 0°C.

De préférence, la  $T_{gB}$  du bloc B est inférieure à  $-50^{\circ}\text{C}$ .

Le choix de la température  $T_{gB}$  dépend de la température  $T_p$  susceptible d'être prise par le matériau ou l'objet obtenu à partir de la composition selon l'invention, lors de leur utilisation. En effet, à cette température  $T_p$ , on préfère que le bloc B soit élastomérique et non à l'état vitreux.

De préférence, le bloc C a une température de transition vitreuse  $T_{gC}$  ou une température de fusion  $T_{fC}$  supérieure à la  $T_{gB}$  du bloc B.

Cette caractéristique confère la possibilité que le bloc C soit à l'état vitreux soit dans un état partiellement cristallin et le bloc B à l'état élastomérique, pour une même température d'utilisation  $T_p$ .

D'après la présente invention, il est possible de choisir la nature des blocs B pour avoir une certaine  $T_{gB}$  déterminée et ainsi, à la température d'utilisation  $T_p$  du matériau ou de l'objet formé à partir de la composition, d'avoir un état élastomérique ou souple de ces polymères blocs B. Par contre, les polymères blocs C pouvant avoir une  $T_{gC}$  ou une  $T_f$  supérieure à la  $T_{gB}$ , ils peuvent être dans un état vitreux relativement rigide à la même température d'utilisation.

Comme les blocs C sont incompatibles avec la ou les résines thermoplastiques, les blocs A et les blocs B, ils forment une phase discrète rigide à l'intérieur du matériau en formant des nanodomains inclus dans le matériau et servant d'ancrages dans la zone d'une des extrémités de chaque bloc B. L'autre extrémité de chaque bloc B est relié à un bloc A qui possède une forte affinité avec la ou les résines thermoplastiques semi-cristallines. Cette forte affinité procure un second ancrage dans la zone de la seconde extrémité du bloc B.

La compatibilité des blocs A et les incompatibilités énoncées ci-dessus des blocs B et C, avec le choix de la  $T_{gB}$  et de la  $T_{gC}$  ou de la  $T_{fC}$  de la composition selon l'invention, permettent une efficacité plus grande des blocs B élastomériques ou mous sur les propriétés de résistance aux chocs du matériau tout en permettant de conserver ou même d'améliorer la dureté du matériau. On constate la conservation ou l'augmentation de la température Vicat du matériau formé à partir de la composition par rapport au matériau formé de la résine thermoplastique semi-cristalline ou bien du mélange de résines thermoplastiques semi-cristallines.

Le bloc A d'un copolymère ABC est considéré comme compatible avec la résine thermoplastique semi-cristalline si le polymère A identique à ce bloc (donc sans séquences B et C) est compatible avec cette résine à l'état fondu. De même, les blocs A et B sont considérés comme compatibles si les polymères A et B identiques à ces blocs sont compatibles. D'une manière générale, par compatibilité entre deux polymères, on entend l'aptitude de l'un à se dissoudre dans l'autre à l'état fondu ou bien leur miscibilité totale.

Dans le cas contraire les polymères ou blocs sont dits incompatibles.

Plus l'enthalpie de mélange de deux polymères est faible, plus grande est leur compatibilité. Dans certains cas, il y a une interaction spécifique favorable entre les monomères qui se traduit par une enthalpie de mélange négative pour les polymères correspondants. Dans le cadre de la présente invention, on préfère mettre en oeuvre des polymères compatibles dont l'enthalpie de mélange est négative ou nulle:

L'enthalpie de mélange ne peut cependant pas être mesurée de manière classique pour tous les polymères, et donc la compatibilité ne peut qu'être déterminée de manière indirecte, par exemple par des mesures d'analyse viscoélastique en torsion ou en oscillation ou par analyse calorimétrique différentielle.

Pour des polymères compatibles, on peut détecter 2  $T_g$  pour le mélange : l'une au moins des deux  $T_g$  est différente des  $T_g$  des composés purs et se situe dans la plage de températures comprise entre les deux  $T_g$  des composés purs. Le mélange de deux polymères totalement miscibles présente une seule  $T_g$ .

D'autres méthodes expérimentales peuvent être utilisées pour mettre en évidence la compatibilité des polymères, telles que mesures de turbidité, mesures de diffusion de la lumière, mesures infrarouge (L. A. Utracki, Polymer Alloys and Blends, pp 64-117).

Des polymères miscibles ou compatibles sont répertoriés dans la littérature, voir par exemple J. Brandrup and E.H. Immergut : Polymer Handbook, 3rd Edition, Wiley & Sons 1979, New York 1989, pp. VI/348 à VI/364 ; O. Olabisi, L. M. Robeson and M. T. Shaw : Polymer Miscibility, Academic Press, New York 1979, pp. 215-276 ; L.A. Utracki : Polymer Alloys and Blends, Hanser Verlag,

9

Münich, 1989. Les listes figurant dans ces références sont données à titre illustratif et ne sont, bien entendu, pas exhaustives.

De la même manière que pour les diblocs de l'art antérieur, la synthèse des triblocs conduit à des mélanges car ils contiennent des petites quantités de diblocs et de monoblocs (homopolymères). La demanderesse a constaté de manière surprenante que dans le cas des triblocs ces produits secondaires n'étaient pas préjudiciables aux propriétés mécaniques de la composition selon la présente invention à la différence des compositions de l'art antérieur à base de dibloc et de PVDF ou de PVC. Pour ces dernières compositions connues, la présence de ces homopolymères est particulièrement néfaste pour les propriétés du matériau et nécessite donc impérativement une purification coûteuse.

Ainsi la composition selon l'invention comportant un copolymère à au moins trois blocs A, B et C peut contenir, comme produits secondaires de sa synthèse, un copolymère dibloc B-C et éventuellement de l'homopolymère C.

De même, la composition selon l'invention comportant un copolymère à au moins trois blocs A, B et C peut contenir, comme produits secondaires de sa synthèse, un copolymère dibloc A-B et éventuellement de l'homopolymère A.

En effet, la synthèse d'un copolymère à au moins trois blocs A, B et C se fait préférentiellement en réunissant successivement le bloc A au bloc B puis au bloc C ou inversement le bloc C au bloc B puis au bloc A suivant la nature des trois blocs A, B et C. Le bloc A étant par définition celui qui est compatible avec la résine ou les résines thermoplastiques compatibles  $X_1$  à  $X_n$ .

Avantageusement, le bloc B est choisi parmi les poly(diènes) notamment poly(butadiène), poly(isoprène) et leurs copolymères statistiques, ou encore parmi les poly(diènes) notamment poly(butadiène), poly(isoprène) et leurs copolymères statistiques, partiellement ou totalement hydrogénés.

Le copolymère à blocs comportant au moins trois blocs A, B et C est tel que le bloc A est relié au bloc B et le bloc B au bloc C au moyen d'une ou plusieurs liaisons simples covalentes. Dans le cas de plusieurs liaisons covalentes, entre le bloc A et le bloc B et/ou entre le bloc B et le bloc C, il peut y avoir un seul motif ou un enchaînement de motifs servant à joindre les blocs entre-eux. Dans le cas d'un seul motif, ce dernier peut provenir d'un monomère dit modérateur utilisé

10

dans la synthèse du tribloc. Dans le cas d'un enchaînement de motifs, celui-ci peut être un oligomère résultant d'un enchaînement d'unités monomères d'au moins deux monomères différents dans un ordre alterné ou aléatoire. Un tel oligomère peut relier le bloc A au bloc B et le même oligomère ou un oligomère différent peut relier le bloc B au bloc C.

Avantageusement, la composition selon l'invention, se caractérise en ce qu'elle contient :

- de 25 à 95 %, avantageusement d'au moins 50% et de préférence de 65 à 95% en poids de la ou des résines thermoplastiques  $X_1$  à  $X_n$ ,

- le complément (à 100 %) en poids du copolymère comportant les trois blocs A, B et C reliés en eux, ces pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s) thermoplastique(s) avec le copolymère à blocs, et en ce que le copolymère à blocs comporte :

- 20 à 93 parties en poids de séquences A

- 5 à 68 parties en poids de séquences B

- 2 à 65 parties en poids de séquences C.

Lorsque la composition ci-dessus contient plusieurs copolymères blocs comportant chacun les trois blocs A, B et C les quantités indiquées ci-dessus en parties en poids correspondent à la somme de toutes les séquences de type A, B et C respectivement.

De très nombreuses compositions peuvent être avantageusement obtenues selon la présente invention. Une liste non exhaustive est indiquée ci-après :

- a) une composition qui contient en poids :

- au moins 50% et de préférence de 65 à 95% de poly(carbonate),

- le complément à 100% du copolymère tribloc PMMA-PB-PS, et

ces pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s) thermoplastique(s) et du copolymère à blocs.

- b) une composition qui contient en poids :

- au moins 50% et de préférence de 65 à 95% de poly(carbonate) PC, et

- le complément à 100% du copolymère tribloc poly(méthacrylate de cyclohexyle)-PB-PS.

ces pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s) thermoplastique(s) et du copolymère à blocs.

c) une composition qui contient en poids :

- au moins 50% et de préférence de 65 à 95% de poly(butylène téréphthalate) PBT, et

- le complément à 100% du copolymère tribloc PMMA-PB-PS,

ces pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s) thermoplastique(s) et du copolymère à blocs.

d) une composition qui contient en poids :

- au moins 50% et de préférence de 65 à 95% de poly(oxyéthylène) POE, et

- le complément à 100% du copolymère tribloc PMMA-PB-PS, ces pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s) thermoplastique(s) et du copolymère à blocs.

e) Une composition qui contient en poids :

- au moins 50% et de préférence de 65 à 95% de poly(propylène) PP, et

- le complément à 100% du copolymère tribloc poly(méthacrylate de nonyle)-PB-PS,

ces pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s) thermoplastique(s) et du copolymère à blocs.

f) une composition qui contient en poids :

- au moins 50% et de préférence de 65 à 95% de poly(amide) PA,

- le complément à 100% du copolymère tribloc poly(caprolactone)-PB-PS,

ces pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s) thermoplastique(s) et du copolymère à blocs.

Dans le cas d'une résine fluorée ou de plusieurs résines fluorées compatibles, de préférence la composition selon l'invention se caractérise en ce qu'elle contient en poids au moins 50 % et de préférence de 65 à 95 % de résine(s) fluorée(s) thermoplastique(s) semi-cristalline(s) et le complément (à 100 %) en poids d'au moins un copolymère à blocs de masse moléculaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) supérieure ou égale à 20000 g.mol<sup>-1</sup>, et de préférence comprise entre 50000 et 200000 g.mol<sup>-1</sup>, constitué de :

- 20 à 83 et avantageusement de 30 à 60 parties en poids de séquences A,

- 5 à 50 et avantageusement de 10 à 40 parties en poids de séquences B,  
- 2 à 50 et avantageusement de 5 à 40 parties en poids de séquences C,  
les pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s) fluorée(s) avec le copolymère à blocs.

5 De préférence, la composition comprend du poly(difluorure de vinylidène) (PVDF) en tant que résine fluorée thermoplastique et un copolymère tribloc poly(méthacrylate de méthyle)-poly(butadiène)-poly(styrène) PMMA-PB-PS.

Les compositions selon l'invention contenant au moins 50 %, et de préférence de 65 à 95 %, de résine(s) fluorée(s) thermoplastique(s) semi-cristalline(s) présentent une résistance aux chocs, un allongement à la rupture et une augmentation du seuil de plasticité (résistance à la déformation sous contrainte, absence de striction et de blanchiment lors de traction) améliorés tout en conservant un module élevé, donc une certaine rigidité et présentent un caractère semi-cristallin.

15 Ces compositions peuvent être utilisées pour la réalisation de matériaux soumis à des contraintes dans des conditions de haute et/ou de basse température, au contact de substances particulièrement agressives (telles qu'hydrocarbures, acides forts, solvants, bases minérales et organiques) au cours desquelles leurs propriétés de résilience sont particulièrement requises.

20 Les compositions préférées sont celles qui contiennent au moins 10 % de copolymère(s) tribloc(s) ABC (par rapport à la masse totale résine(s) fluorée(s) + tribloc(s) ABC).

Les compositions selon l'invention à base de résine fluorée telles que définies ci-dessus sont particulièrement adaptées pour la fabrication de gaines d'étanchéité de conduites métalliques flexibles pour l'extraction et/ou le transport de gaz et d'hydrocarbures dans les industries pétrolière et gazière. Ces gaines d'étanchéité se présentent en général sous forme de tubes monocouches ou multicouches, fabriqués par extrusion ou co-extrusion dans lesquels on insère ensuite la conduite métallique flexible ou bien formés directement sur la conduite flexible.

30 Dans le cas d'une résine vinylique ou de plusieurs résines vinyliques compatibles, de préférence, la composition selon l'invention se caractérise en ce

13

qu'elle contient en poids au moins 50 % et de préférence de 65 à 95 % de résine(s) vinylique(s) thermoplastique(s) semi-cristalline(s) et le complément (à 100 %) en poids d'au moins un copolymère à blocs de  $M_n$  supérieure ou égale à 20000 g.mol<sup>-1</sup>, et de préférence comprise entre 50000 et 200000 g.mol<sup>-1</sup>,

5 constitué de :

- 20 à 83 et avantageusement de 30 à 60 parties en poids de séquences A,
- 5 à 68 et avantageusement de 11 à 55 parties en poids de séquences B,
- 2 à 50 et avantageusement de 5 à 49 parties en poids de séquences C,

les pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s) vinyliques(s) avec le copolymère à blocs.

10

De préférence, la composition comprend du poly(chlorure de vinyle) (PVC) en tant que résine vinylique thermoplastique semi-cristalline et un copolymère tribloc poly(méthacrylate de méthyle)-poly(butadiène)-poly(styrène).

Avantageusement, la composition comprend du poly(chlorure de vinyle) chloré (PVCC) en tant que résine vinylique thermoplastique semi-cristalline et un copolymère tribloc poly(méthacrylate de méthyle)-poly(butadiène)-poly(styrène).

15

Les compositions comprenant au moins 50 % en poids de résine(s) vinyliques(s) thermoplastique(s) semi-cristalline(s), et de préférence de 60 à 95 %, présentent une résistance aux chocs et une température Vicat améliorées par rapport aux résines PVC seules ou mélangées à des additifs chocs classiques.

20

Ces compositions vinyliques peuvent par exemple être utilisées pour la réalisation de profilés de fenêtres, de tubes, coffrets et boîtiers électriques, films, plaques, bouteilles mono- et multicouches.

Dans le cas d'une résine styrénique ou de plusieurs résines styréniques compatibles, de préférence la composition selon l'invention se caractérise en ce qu'elle contient en poids au moins 50 % et de préférence de 65 à 95 % de résine(s) thermoplastique(s) styrénique(s) semi-cristalline(s) et le complément (à 100 %) en poids d'au moins un copolymère à blocs de  $M_n$  supérieure ou égale à 20000 g.mol<sup>-1</sup>, et de préférence comprise entre 50000 et 200000 g.mol<sup>-1</sup>,

30 constitué de :

- 20 à 93 et avantageusement de 30 à 60 parties en poids de séquences A,
- 5 à 50 et avantageusement de 10 à 40 parties en poids de séquences B.

14

- 2 à 50 et avantageusement de 5 à 40 parties en poids de séquences C, les pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s) styrénique(s) avec le copolymère à blocs.

De préférence, la composition comprend du poly(styrène) en tant que résine styrénique thermoplastique semi-cristalline et un copolymère tribloc poly(styrène)-poly(butadiène)-poly(méthacrylate de méthyle).

5

En général, la résine styrénique thermoplastique semi-cristalline est syndiotactique.

La composition selon l'invention peut aussi contenir un ou plusieurs polymère(s) thermoplastique(s) D compatible(s) avec les séquences C, D étant présent en une quantité inférieure à 10 % de la masse totale résine(s) thermoplastique(s)  $X_1$  à  $X_n$  et du ou des copolymère(s) à blocs avec éventuellement ses produits secondaires.

10

Les polymères D peuvent être soit des homopolymères soit des copolymères statistiques. Pour des triblocs ayant des séquences C dérivant du styrène, on peut citer en tant que polymère D, le poly(phénylène éther), le poly(vinyléther) et le poly(méthylphénylsiloxane).

15

Avantageusement, un procédé de préparation d'un matériau ou d'un objet à partir de la composition selon l'invention se caractérise en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

20

- on mélange à l'état fondu la ou les résine(s) thermoplastique(s)  $X_1$  à  $X_n$  avec le ou les copolymère(s) à blocs et éventuellement le ou les polymère(s) thermoplastique(s) D et en présence éventuellement d'additifs et/ou de charges qui peuvent rester dans un état solide,

25

- le liquide ou la matière fondue (avec éventuellement les charges en suspension) ainsi obtenu(e) est refroidi(e) pour donner un matériau ou un objet à l'état solide.

Ce procédé qui consiste à mélanger la ou les résine(s) fondue(s) avec la ou les copolymère(s) fondu(s) se distingue par sa simplicité de mise en oeuvre. Il conduit par refroidissement à un matériau ayant une structure caractéristique.

30

Les compositions selon l'invention conduisent à des matériaux ou des objets présentant en général une morphologie spécifique extrêmement fine et régulière



qui peut être obtenue par le procédé comprenant un simple mélange à l'état fondu des constituants et ne nécessite pas de techniques de mélange ou de dispersion draconiennes. De plus cette morphologie se conserve pour les objets formés notamment par injection ou extrusion du matériau (par exemple en granulés) soumis à un nouveau cycle de fusion puis refroidissement.

Le matériau ou objet ayant une composition selon l'invention peut être

caractérisé par la structure hétérogène spécifique suivante :

- la structure est formée d'une phase continue (matrice) formée essentiellement de la ou des résines thermoplastiques  $X_1$  à  $X_n$  contenant une

10 phase discontinue dispersée de manière très régulière en nodules d'une taille  $D_n$  inférieure à 0,5 micromètre,

- chaque nodule comporte une zone interne constituée majoritairement ou essentiellement de blocs C et une zone périphérique externe contenant les blocs B des copolymères à au moins trois blocs A, B et C reliés entre eux dans cet ordre, cette zone périphérique entourant de manière continue ou discontinue la zone interne.

La mise en œuvre industrielle des compositions utilise avantageusement les triblocs avec leurs produits secondaires de leur synthèse. Dans ce cas, la morphologie change légèrement et on obtient un matériau ou objet, caractérisé en ce que le copolymère à au moins trois blocs A, B et C contient comme produits secondaires de sa synthèse un copolymère dibloc B-C et éventuellement de l'homopolymère C et que la structure hétérogène spécifique à cette composition est modifiée par le fait que la zone interne des nodules, constituée majoritairement ou essentiellement de blocs C, entoure un ou plusieurs domaines constitués essentiellement de blocs B du dibloc B-C.

Avantageusement, on choisit les proportions massiques relatives de résines thermoplastiques semi-cristallines et de triblocs de manière à ce que les nodules aient une taille  $D_n$  allant de 30 à 350 nanomètres.

De préférence, le choix est fait pour que les nodules aient une taille  $D_n$  allant de 60 à 250 nanomètres.

Généralement, le matériau ou objet est également caractérisé en ce que la distance entre deux nodules voisins  $D_j$  est comprise entre 1,1 et 5 fois la valeur de la taille  $D_n$ . On constate que cette distance  $D_j$  est sensiblement constante et cela indique une répartition très homogène des nodules dans le matériau.

5 Cette répartition très homogène est un des avantages majeur de l'invention, car il est possible d'introduire à un taux pondéral très élevé le copolymère à blocs tel que défini dans la revendication 1, sans observer de coalescence préjudiciable aux propriétés du matériau ou de l'objet.

Parmi les résines thermoplastiques semi-cristallines, on peut notamment

10 citer

- \* les résines fluorées connues pour leur bonne tenue thermique, leur résistance chimique, notamment aux solvants, résistance aux intempéries et aux rayonnements, (UV, etc.), leur imperméabilité aux gaz et aux liquides, leur qualité d'isolants électriques.

15 On citera tout particulièrement les homo- et copolymères de fluorure de vinylidène (VF2) contenant de préférence au moins 50 % en poids de VF2 et au moins un autre monomère fluoré tel que le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), l'hexafluoropropylène (HFP), le trifluoroéthylène (VF3), le tétrafluoroéthylène (TFE),

20 - les homo- et copolymères de trifluoroéthylène (VF3),

- les copolymères, et notamment terpolymères, associant les restes des motifs chlorotrifluoroéthylène (CTFE), tétrafluoroéthylène (TFE), hexafluoropropylène (HFP) et/ou éthylène et éventuellement des motifs VF2 et/ou VF3

25 \* les résines polyamides ou PA qui contiennent des motifs aliphatiques et/ou cycloaliphatiques et/ou aromatiques.

On peut citer les résines obtenues par polycondensation d'un ou plusieurs lactames, d' $\alpha,\omega$ -aminoacides ou par une polycondensation sensiblement stoechiométrique d'une ou plusieurs diamine(s) aliphatique(s) et d'un ou plusieurs diacide(s) carboxylique(s) aliphatique(s).

30

17

Les lactames préférés sont le caprolactame, le décalactame, l'undecalactame, le dodécalactame.

Les  $\alpha,\omega$ -aminoacides préférés sont les acides 6-aminohexanoïque, 10-aminodécanoïque, 11-aminoundécanoïque, 12-aminododécanoïque.

La chaîne carbonée des  $\alpha,\omega$ -diamines aliphatiques peut être linéaire (polyméthylènediamine) ou ramifiée et contient de préférence jusqu'à 12 atomes de carbone. Des diamines préférées sont l'hexaméthylènediamine (HMDA), la dodécaméthylènediamine.

La chaîne carbonée des  $\alpha,\omega$ -diacides carboxyliques aliphatiques peut être linéaire ou ramifiée. Les diacides préférés sont les acides adipique, azélaïque, sébacique et 1,12-dodécanodioïque.

A titre d'illustration de telles résines PA, on peut mentionner :

le polyhexaméthylèneadipamide (PA-6,6),

le polyhexaméthylènesébacamide (PA-6,10),

le polyhexaméthylènedodécanediamide (PA-6,12),

le poly(undécanoamide) (PA-11),

le polylaurylactame (PA-12),

le polydodécaméthylènedodécanediamide (PA-12,12)

les copolymères des précédents.

Les PA ont une masse moléculaire moyenne en nombre  $M_n$  en général supérieure ou égale à 5 000 g.mol<sup>-1</sup>. Leur viscosité inhérente (mesurée à 20 °C pour un échantillon de 0,5 g dans 100 g de méta-crésol) est en général supérieure à 0,7.

\* les polyoléfines et notamment le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), les polyisoprènes, le poly-1, butène, les copolymères d'oléfines tels que PP/PE, PP/polyisoprène ;

\* les résines vinyliques ayant un certain degré de cristallinité et notamment le polychlorure de vinyle (PVC) avec des segments syndiotactiques, le PVC chloré (PVCC) et le chlorure de vinyle (PVDC), le PS syndiotactique, éventuellement copolymérisées ;

\* les polyester et notamment le polyéthylène téréphtalate (PET), le polybutylène téréphtalate (PBT) ;

18

\* les polycarbonates (PC) parmi lesquels on peut citer le poly(oxy-carbonyloxy-1,4 phénylène isopropylidène-1,4 phénylène), le poly(oxy-carbonyloxy-1,4 phénylène-1,4 phénylène), le poly(oxy-carbonyloxy-1,4 phénylène-1,4 phénylène-1,4 phénylène) ;

\* les polyoxyalkylènes et notamment les polyoxyméthylènes (POM), polyoxyéthylènes (POE), polyoxypropylènes (POP) ;

\* les polycétones aliphatiques et notamment les copolymères (éthylène-cétone) alternés et les terpolymères (éthylène-cétone-propylène).

A titre d'exemple de séquences A compatibles avec les homo- et copolymères de VF2, le PVC, le PVCC, le POE et les PC, on citera tout particulièrement celles qui dérivent d'(alkyl)acrylate d'alkyle et par exemple de méthacrylate de méthyle (MAM) et/ou d'acrylate de méthyle et/ou celles dérivant d'acétate de vinyle. De manière avantageuse, on préfère les séquences PMMA, de préférence syndiotactiques. On peut également citer les copolymères statistiques de butadiène et d'acrylonitrile contenant de 23 à 45 % d'acrylonitrile, les copolymères statistiques d'éthylène et d'acétate de vinyle contenant de 85 à 75 % d'acétate de vinyle, et les copolymères statistiques de styrène et d'acrylonitrile contenant 28 % d'acrylonitrile qui sont compatibles avec le PVC.

A titre d'exemple de séquences A compatibles avec les résines PA, on citera tout particulièrement celles qui dérivent de caprolactone et/ou de méthacrylate de glycidyle et/ou d'acide (méth)acrylique. On peut également citer les copolymères statistiques de p(2-hydroxyhexafluoroisopropyl)styrène et de styrène qui sont compatibles avec les PA-6 et PA-12.

A titre d'exemple de séquences A compatibles avec le polypropylène, on citera celles qui dérivent de méthacrylate de nonyle.

A titre d'exemple de séquences A compatibles avec les polyester et les polyoxyméthylènes, on citera celles qui dérivent de (méth)acrylate(s) d'alkyle.

A titre d'exemple de séquences A compatibles avec les polycarbonates, on citera celles qui dérivent du méthacrylate de méthyle.

Parmi les séquences B, on peut citer les polymères obtenus à partir d'acrylates d'alkyle, tels que par exemple l'acrylate de butyle, l'acrylate de 2-éthylhexyl et de préférence les diènes tels que butadiène, isoprène, éventuellement

partiellement ou totalement hydrogénés et de manière particulièrement avantageuse ceux dont la Tg est la plus faible, par exemple le polybutadiène-1,4 de Tg ( vers -80° C) inférieure à celle du polybutadiène-1,2. (vers 0° C).

Parmi les blocs ou séquences C des copolymères triblocs ABC, on peut citer les séquences qui dérivent de composés vinyloaromatiques tels que styrène,  $\alpha$ -méthyl styrène, vinyltoluène, et celles qui dérivent d'alkyl esters des acides acrylique et/ou méthacrylique ayant de 1 à 18 atomes de carbone dans la chaîne alkyle.

Les triblocs qui contiennent des séquences dérivant d'(alkyl)acrylate d'alkyle peuvent notamment être préparés par polymérisation anionique par exemple selon les procédés décrits dans les demandes de brevet EP 524.054 et EP 749.987.

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir divers additifs et/ou charges et/ou colorants et/ou pigments, organiques ou minéraux, macromoléculaires ou non, bien connus dans la littérature.

A titre d'exemples non limitatifs de charges insolubles dans ces compositions, on peut citer le mica, l'alumine, le talc, le dioxyde de titane, le noir de carbone, les fibres de verre, de carbone, des composés macromoléculaires.

A titre d'exemples non limitatifs d'additifs, on peut citer les agents anti-U.V., les agents ignifugeants, les agents de transformation ou processing aids.

La somme de ces additifs et charges divers représentée en général moins de 20 % de la masse totale résine(s) thermoplastique(s) + tribloc(s).

A titre d'exemple, dans les gaines d'étanchéité multicouches décrites dans le brevet US 5.601.893, le polymère peut être avantageusement remplacé par une composition fluorée selon la présente invention.

Ces compositions sont également bien adaptées pour la réalisation de pièces de génie chimique, notamment sous forme de tuyaux, de tubes, ainsi que pour la réalisation d'objets dans le domaine des industries du bâtiment et des travaux publics, tels que gaines de câbles, haubans ainsi que de films et de feuilles mono- ou multicouches pour tout genre d'industrie. Ces compositions peuvent être soumises à une mise en forme par extrusion-soufflage pour conduire à des films.

A titre d'exemple de gaines, de fils, torons, câbles et haubans, on citera celles décrites dans les demandes de brevet EP 671.502 et EP 671.746 où le polymère peut être remplacé par une composition selon la présente invention.

Ces compositions fluorées présentant des propriétés de résistance à la déformation sous contrainte et notamment une diminution, voire dans certains cas la suppression, de la chute de module au-delà du seuil de plasticité ce qui leur permet d'être utilisés pour la réalisation d'articles et de matériaux nécessitant lors de leur mise en place une déformation sous contrainte, c'est typiquement le cas pour la rénovation de conduits de réseaux de distribution de gaz naturel où l'on procède au chemisage de tubes en matière plastique qui peuvent ainsi être insérés dans des conduits existants en général métalliques.

Les compositions selon l'invention à base de résine PA peuvent avantageusement être utilisées pour la réalisation d'articles pour l'industrie automobile, du bâtiment, des sports et des loisirs (canalisations, tubes, pare-chocs, pièces de carrosserie, pièces techniques, plaques moulées, thermoformées, poudres pour le revêtement de substrats, etc.).

En plus de la description ci-dessus, la partie expérimentale suivante avec les photographies annexées permettront de mieux comprendre la présente invention. Les exemples sont donnés à titre purement illustratif sans vouloir limiter l'invention.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les photographies sont prises par microscopie électronique avec une technique de marquage sélectif des doubles liaisons présentes dans les polymères. Dans ces photographies, le caractère  $\mu$  signifie micromètre ( $\mu\text{m}$ ).

Ces photographies apparaissent dans les figures suivantes :

Figure 1 : Morphologie du matériau obtenu dans l'exemple 1

Figure 2 : Morphologie du matériau obtenu dans l'exemple 2

Figure 3 : Morphologie du matériau obtenu dans l'exemple 3

Figure 4 : Morphologie du matériau obtenu dans l'exemple comparatif 6 (essai 2)

Figure 5 : Agrandissement de la Figure 1

Figure 6 : Agrandissement de la figure 2

Figure 7 : Morphologie du matériau obtenu dans l'exemple 7, essai 9 du tableau 9

Figure 8 : Morphologie du matériau obtenu dans l'exemple 7, essai 4 du tableau 9

Figure 9 : Morphologie du matériau obtenu dans l'exemple 9, essai 6 du tableau 12

Figure 10 : Morphologie du matériau obtenu dans l'exemple 9, essai 6 du tableau 12 après endommagement par choc

Figure 11 : Courbe d'allongement des matériaux de l'exemple 8

#### Protocole d'étude des matériaux par microscopie électronique

On prélève un petit échantillon d'un matériau ou d'un objet qui ont été mis en forme à partir d'une composition selon l'invention ou d'une composition ne faisant pas partie de l'invention (à titre de comparaison).

On pratique sur cet échantillon une coupe d'épaisseur comprise entre 40 et 60 nanomètres à l'aide d'un ultra-microtome. En fonction de la rigidité de l'échantillon et afin d'obtenir une coupe de qualité, il peut s'avérer nécessaire de refroidir l'échantillon à couper jusqu'à -100°C.

Dans le cas où les blocs B proviennent de la polymérisation de diènes comme par exemple le butadiène ou l'isoprène, les motifs monomériques de ces blocs B contiennent des doubles liaisons qui réagissent avec le tétraoxyde d'osmium (OsO<sub>4</sub>).

On expose la coupe obtenue pendant 15 à 30 minutes à une vapeur de OsO<sub>4</sub>. Cette exposition permet de marquer sélectivement l'emplacement des nanodomains constitués de poly(diène). La coupe ainsi traitée est observée à l'aide d'un microscope électronique à transmission. Les nanodomains constitués de blocs B apparaissent en sombre sur un fond clair.

Dans le cas où les blocs C comportent des radicaux phényle notamment pour les poly(styrène), les nanodomains correspondants apparaissent en gris léger par rapport au fond plus clair qui correspond à des domaines inertes au OsO<sub>4</sub>.

D'autres techniques de marquage sélectif de différents polymères en vue d'un examen par microscopie électronique sont connus dans la littérature. Ainsi on peut se reporter aux différentes méthodes décrites page 108 dans l'ouvrage Polymer microscopy (L.C. Sawyer et D.T. Grubb, Edition Chapman and Hall, London, New York, 1987).

Dans le cas où les blocs B sont formés d'un poly(diène) totalement hydrogéné, ceux-ci ne peuvent plus être révélés par du OsO<sub>4</sub>. Par contre, on peut marquer les groupes Phényle du poly(styrène) qui forme dans certains cas les blocs C ou les blocs A, à l'aide du tétraoxyde de ruthénium.

Ainsi selon les techniques de marquage utilisées, les trois type de domaines correspondant respectivement à la matrice plus les blocs A compatibles, aux blocs B et aux blocs C pourront apparaître en microscopie électronique avec des contrastes différents.

Ainsi, par exemple pour révéler une structure multiphasique contenant un polyamide et une polyoléfine, on pourra utiliser un marquage sélectif des polyamides à l'aide de l'acide phosphotungstique.

Les produits commerciaux (ELF ATOCHEM) vendus sous la marque KYNAR® sont des homopolymères ou copolymères à base de PVDF :

Le KYNAR® 400 est disponible sous forme de poudre ; sa température de fusion est de 170°C

Le KYNAR® 710 est un homopolymère disponible sous forme de granulés ; sa température de fusion est de 170°C et sa viscosité mesurée avec un rhéomètre capillaire à 230°C et 100 S<sup>-1</sup> est de 600-750 Pa.s.

Le KYNAR® 720 est un homopolymère

Tf = 170°C

V = 750-1050 Pa.s dans les mêmes conditions que ci-dessus.

Le KYNAR® 740 est un homopolymère

Tf = 170°C

V = 1750-2150 Pa.s mesurée comme ci-dessus.

Un tribloc désigné par PMMA-PB-PS correspond à un terpolymère tribloc Poly (méthyle méthacrylate-*b*-butadiène-*b*-styrène).

## Exemple 1

Un tribloc ABC PMMA-PB-PS (50/15/35) dont la  $M_n$  des séquences PMMA est 50000 g.mol<sup>-1</sup>, celle des séquences PB est 15000 et celle des blocs PS est 35000 est préparé selon le mode opératoire décrit dans EP 524.054 ou dans EP 749.987.

5

Le tribloc brut issu de la synthèse antionique est purifié au moyen d'une extraction solide-liquide en utilisant du cyclohexane comme solvant sélectif du dibloc poly(styrène)-poly(butadiène), le tribloc étant dans les conditions de reflux du cyclohexane pratiquement insoluble.

10

Une quantité précise du tribloc brut est pesée puis mise dans une cartouche d'extraction de type Soxhlet. Puis de manière classique l'extraction est mise en route. A la fin de l'extraction le tribloc purifié est contenu dans la cartouche et le dibloc poly(styrène)-poly(butadiène) dans le cyclohexane. Le dibloc est récupéré par évaporation du cyclohexane.

15

En ce qui concerne le tribloc purifié, la température de transition vitreuse des séquences PB, majoritairement de structure 1,4, est égale à -90°C. Les blocs PMMA, majoritairement syndiotactiques (>70%) ont une  $T_g$  de 130°C.

30 parties en poids de ce tribloc ABC purifié sont ensuite malaxées pendant 4 min à 215 °C dans un mélangeur Brabender avec 70 parties en poids de PVDF homopolymère vendu sous la dénomination commerciale KYNAR® 710 d'indice de fluidité à chaud (MFI) 20 cm<sup>3</sup>/10 min mesuré selon la norme ISO 1133 à 23°C sous une charge de 5 kg. Le mélange obtenu est calandré puis pressé à 200°C pour donner un matériau sous la forme de plaques d'épaisseur 1 mm.

20

On évalue la résistance à la traction (allongement à la rupture), la rigidité, l'aspect et les propriétés d'allongement à la rupture dans les conditions indiquées ci-dessous :

25

## ♦ Résistance à la traction (allongement à la rupture)

On mesure l'allongement à la rupture ( $\epsilon_r$ ) du matériau ainsi que celui du KYNAR® 710 seul et du tribloc seul selon la norme ISO R 527. A température ambiante, l'allongement à la rupture et de la composition est égal à 400-450 % alors que l'allongement à la rupture et du KYNAR® 710 seul mesuré dans les

30

mêmes conditions opératoires est égal à 130 % et celui du tribloc seul égal à 6 %. On n'observe pas de blanchiment au passage du seuil de plasticité de la composition qui ne s'endommage pas : aucune cavité n'est formée, la zone déformée est transparente.

5

## ♦ Rigidité/Tenue thermique

Le module élastique du mélange (1500 MPa) est supérieur à celui du KYNAR® 710 (1200 MPa) de la température ambiante jusqu'à 60 °C ; par contre, au-delà de 60 °C le PVDF seul de module élastique 200 MPa est plus rigide que le mélange selon l'invention dont le module élastique est de 150 MPa.

10

## ♦ Aspect visuel

Les plaques de mélange PVDF+tribloc sont transparentes alors que des plaques en KYNAR® 710 de même épaisseur sont turbides.

## ♦ Examen de la morphologie du matériau (voir Figure 1)

Sur un échantillon du matériau, on pratique une coupe d'épaisseur comprise entre 40 et 60 nanomètres (nm) à l'aide d'un Ultra microtome. On expose cette coupe pendant 15 à 30 min à de la vapeur de tétraoxyde d'osmium et on observe ensuite la coupe ainsi traitée au microscope électronique à transmission à un grossissement de 30000. La photographie de l'image observée est présentée à la Figure 1 : les domaines de couleur sombre de taille inférieure à 0,02 µm sont constitués des blocs B incompatibles avec la matrice de couleur claire constituée du mélange PVDF + blocs PMMA. Les domaines B sombres entourent de façon discontinue des microdomaines plus clairs constitués des blocs PS dont la taille est comprise entre 0,05 et 0,07 µm. On constate que la dispersion de ces nodules multiphasiques PB et PS au sein de la matrice est très fine et très homogène.

25

## ♦ Résistance à la pliure

On évalue la résistance à la pliure du matériau obtenu en pliant manuellement une éprouvette de type ISO 1/2 de 2 mm d'épaisseur perpendiculairement à son épaisseur. On constate qu'au niveau de la pliure l'éprouvette ne blanchit pas, ce qui n'est pas le cas pour une éprouvette de mêmes dimensions en KYNAR® 710.

30

## ♦ Tenue chimique

La mesure est réalisée sur une machine de choc Charpy instrumenté, MGW ZWICK REL 1852, à 23°C, distance entre appuis 60 mm, à différentes vitesses d'impacteurs : 1 et 2 m.s<sup>-1</sup>. La mesure est effectuée sur des barreaux de 4,4x9,7x80 mm, non entaillés. La grandeur mesurée est l'énergie dissipée par l'échantillon lors de sa rupture, exprimée en joule. Lorsque le choc n'induit pas la rupture du barreau, le matériau est dit non cassant (NC).

A titre comparatif, on pratique les mêmes tests sur des échantillons de KYNAR®720 (Témoins). L'ensemble des résultats est réuni dans le tableau 1.

10

Tableau 1

N° essai	E (Mpa)	$\epsilon_y$ (%)	$\sigma_y$ (MPa)	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (MPa)	E Choc (1m/s)	E Choc (2m/s)
Témoins	1.580	8,5±0,5	48±1	110±10	37±2	8,2±0,5	8,5±0,5
Essai 1	1.460	10±0,5	41±1	260±10	41±2	3,6±0,5	x
Essai 2	1.460	11,5±0,5	37±1	260±10	49±2	3,7±0,5	x
Essai 3	1.400	11±0,5	35,5±1	235±10	47±2	NC	10,6±
Essai 4	1.400	12±0,5	31±1	210±10	45±2	NC	0,5

NC : l'échantillon ne casse pas

On apprécie l'influence de la température sur l'allongement à la rupture  $\epsilon_r$  de la composition de l'essai N° 4 et sur le PVDF seul. Les résultats sont réunis dans le tableau 2.

15

Tableau 2

N° essai	$\epsilon_r$ à 20 °C(%)	$\epsilon_r$ à 0 °C (%)	$\epsilon_r$ à -10 °C(%)
Témoins	100±10	22±4	21±5
Essai 4	200±10	147±5	68±15

On apprécie l'influence du vieillissement sur les matériaux en pratiquant sur des échantillons un recuit à 120 °C pendant 15 h. On mesure l'allongement à

20

Le tribloc ABC est soluble à 23 °C dans le toluène alors que la composition préparée précédemment et placée pendant 40 jours à 23 °C dans le toluène ne présente qu'un gonflement léger (augmentation massique de 2 %).

Exemple 2

5 Le tribloc ABC PMMA-PB-PS (50/15/35) de l'exemple 1 est mélangé à un PVDF homopolymère vendu sous la dénomination commerciale KYNAR®720 (MF) = 10 cm<sup>3</sup>/10 min mesuré selon la norme ISO 1133 à 230 °C sous une charge de 5 kg), dans les rapports massiques suivants :

Essai 1 : mélange Tribloc/KYNAR® 720 (07/93)

10 Essai 2 : mélange Tribloc/KYNAR® 720 (15/85)

Essai 3 : mélange Tribloc/KYNAR® 720 (22/78)

Essai 4 : mélange Tribloc/KYNAR® 720 (30/70)

Les mélanges sont réalisés en extrudeuse bi-vis ZKS à 240°C, sont semi-cristallins et leur température de fusion est sensiblement égale à celle du PVDF pur (170°C). Les granulés obtenus sont injectés sur une presse Mining à 230°C soit sous forme d'éprouvettes de 2 mm, soit sous forme de barreaux de 4 mm d'épaisseur dont on mesure les propriétés mécaniques :

◆ Rigidité

Le module élastique E est mesuré en flexion trois points, selon la norme ISO 178-93 à 23°C.

20

◆ Résistance aux grandes déformations

La mesure est réalisée sur une éprouvette ISO 1/2 (épaisseur 2 mm), avec une machine de traction Instron, à une vitesse de 25 mm/min, à une température de 23°C, selon la norme ISO R527. La déformation de l'éprouvette est suivie à l'aide d'un extensomètre laser. Chaque essai est réalisé sur au moins cinq éprouvettes différentes. On mesure pour chacune d'entre elles :

Allongement au seuil de plasticité :  $\epsilon_y$

Contrainte au seuil de plasticité :  $\sigma_y$

Allongement à la rupture :  $\epsilon_r$

Contrainte à la rupture :  $\sigma_r$

◆ Résistance aux chocs

30

éprouvettes des essais 1 à 4 après 1 h à 200 °C sous air ; la variation est inférieure à 1 %.

A titre comparatif, on mesure la variation massique d'un morceau d'éprouvette de même masse constituée de 90 parties en poids de KYNAR 720 et de 10 parties en poids de Butylbenzènesulfonamide BBSA (plastifiant); sa variation est égale à 10 %.

♦ Examen de la morphologie du matériau (voir Figure 2)

L'examen au microscope à transmission (MET) à un grossissement de 30.000 d'une coupe de la composition de l'essai 1 (qui a subi un traitement identique à celui décrit à l'exemple 1) et qui ne contient que 7 parties en poids de tribloc, montre également une dispersion fine et régulière de nodules de PB de taille inférieure à 0,02 µm au sein de la matrice PVDF+ blocs PMMA.

La taille des nodules  $D_n$  est identique à celle du mélange plus riche en même tribloc de l'exemple 1 (voir Figure 1).

La distance internodule  $D_i$  est plus importante que celle de l'exemple 1, car le nombre de nodules par unité de volume est beaucoup plus faible.

Les domaines B sombres entourent de façon plus ou moins continue des microdomaines plus clairs constitués des blocs PS dont la taille est comprise entre 0,05 et 0,07 µm. On constate que la dispersion de ces nodules multiphasiques PB et PS au sein de la matrice est très fine et très homogène. La photographie correspondante est présentée à la Figure 2.

Exemple 3 (voir Figure 3)

Dans une extrudeuse bi-vis ZKS à 240°C, on mélange 25 parties en poids de tribloc ABC PMMA-PB-PS (50/15/35) de l'exemple 1 et 65 parties en poids de KYNAR® 720 et 5 parties en poids d'un dibloc B-C ; ce dibloc PB-PS (30/70) est un sous-produit de la polymérisation anionique du tribloc ABC et est constitué d'un bloc PB de  $M_n$  15000 g.mol<sup>-1</sup> et d'un bloc PS de  $M_n$  35000. Le mélange obtenu est semi-cristallin et sa température de fusion sensiblement égale à celle du PVDF pur (170°C). Les granulés obtenus sont injectés sur une presse Minijig à 230°C soit sous forme d'éprouvettes de 2 mm, soit sous forme de barreaux de 4 mm d'épaisseur dont on mesure les propriétés mécaniques et la tenue

Tableau 3

N° essai	$\epsilon_r$ avant recuit (%)	$\epsilon_r$ après recuit (%)
Témoin1	110±10	65±10
Essai 1	280±10	85±10
Essai 2	260±10	110±10
Essai 3	235±10	250±10
Essai 4	210±10	230±10

On mesure le volume spécifique ( $V_{spec}$ ) des matériaux 1 à 4 ainsi que du témoin à 230 °C d'une part et à 30 °C d'autre part et calcule le retrait volumique (volume spécifique à 230 °C/volume spécifique à 30 °C\*100). Les résultats sont réunis dans le tableau 4.

Tableau 4

N° essai	$V_{spec}$ à 230 °C (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{spec}$ à 30 °C (cm <sup>3</sup> /g)	Retrait (%)
Témoin1	0,6764	0,5624	16,8
Essai 1	0,6963	0,5856	16,3
Essai 2	0,7085	0,597	15,7
Essai 3	0,7463	0,6394	14,3
Essai 4	0,7637	0,6576	13,9

♦ Stabilité du matériau (non-exsudation du tribloc)

A l'aide d'une balance thermogravimétrique Perkin Elmer, TGA7, on détermine la variation massique de morceaux de masse 20 mg prélevés sur les

29

chimique. Les résultats obtenus sont sensiblement identiques à ceux du matériau de l'essai N° 4 de l'exemple 2.

Sur un échantillon du matériau, on pratique une coupe d'épaisseur comprise entre 40 et 60 nm à l'aide d'un Ultra microtome. On expose cette coupe pendant 15 à 30 min à de la vapeur de tétraoxyde d'osmium et on observe ensuite la coupe ainsi traitée au microscope électronique à transmission à un grossissement de 50000. La photographie de l'image observée est présentée à la Figure 3 : les nodules de couleur sombre de taille inférieure à 0,02 µm sont constitués des blocs B incompatibles avec la matrice de couleur

claire constituée du mélange PVDF + blocs PMMA. Certains de ces blocs B sont contenus dans une zone périphérique externe de chaque nodule et entourent de manière discontinue la zone interne du module qui ressort en gris. D'autres blocs B sont situés à l'intérieur de cette zone interne. On peut émettre l'hypothèse raisonnable que ces derniers nanodomaines de blocs B proviennent des diblocs B-C : Poly(butadiène-*b*-styrène) par comparaison avec la morphologie obtenue à l'exemple 1 où le tribloc ne contient pas de diblocs B-C.

En effet les blocs B-C ont plus d'affinité avec les blocs C de la zone interne des modules que les triblocs A-B-C qui sont tirés vers la matrice par les blocs A compatibles avec celle-ci.

On constate une dispersion tout aussi fine et homogène des nodules au sein de la matrice que pour les compositions selon l'invention ne contenant pas de dibloc B-C.

Exemple 4

On prépare un tribloc ABC PMMA-PB-PS (58/11/31) dont la M<sub>n</sub> des séquences PMMA est 58000 g.mol<sup>-1</sup>, celle des séquences PB est 11000 et celle des blocs PS est 31000 est préparé selon le mode opératoire décrit dans EP 524.054 ou dans EP 749.987.

On mélange ce tribloc avec du KYNAR® 720 et un tribloc C-B-C soit PS-PB-PS (15/70/15) de M<sub>n</sub> 100000 g.mol<sup>-1</sup> dans les conditions opératoires de l'exemple 2.

30

On mesure la résistance au choc Charpy avec entaille des matériaux obtenus à 23, 0 et -10 °C avec une vitesse d'impact de 1 m.s<sup>-1</sup> comme indiqué à l'exemple 2.

Les proportions massiques des constituants (PVDF, A-B-C et C-B-C) de chacun des matériaux testés et les résultats de tests de résistance au choc à 23, à 0 et à -10 °C sont réunis dans le tableau 5.

Tableau 5

N° essai	mPVDF	mABC	mCBC	mCBCx100		mBx100		Résistance au choc	
				m(PVDF + ABC)	mCBC	m(ABC + CBC)	mB		
Témoin2	100	0	0	0	0	0	0	23°C	0°C
Essai 5	75	25	0	0	0	2,75	0	C	C
Essai 6	75	18,75	6,25	6,7	6,2	6,2	0	NC	NC
Témoin3	75	13,25	11,75	15	15	9	9	NC	NC
Essai 7	85	7	8	8,7	8,7	6,2	6,2	NC	C

Exemple 5

25 parties en poids du tribloc de l'exemple 2 sont mélangées à 75 parties en poids de PVC semi-cristallin vendu sous la dénomination commerciale GB 1150 dans une extrudeuse bi-vis Haake à 190 °C. A l'aide d'une filière plate placée en sortie d'extrudeuse, on extrude des bandes d'épaisseur 4 mm et de largeur 35 mm dans lesquelles on découpe des éprouvettes pour évaluer la température de ramollissement sous contrainte (température Vicat) selon la norme ISO 306-94 sur 5 échantillons et calcule l'écart-type correspondant ainsi que la résistance au choc selon la norme ISO 179-93.

A titre comparatif, on mesure la température Vicat et la résistance au choc de la résine PVC seule (Témoin 4) dans les mêmes conditions opératoires. Les résultats sont réunis dans le tableau 6.



Tableau 6

N° Essai	T <sub>Vicat</sub> sous 50 N (°C)	Ecart-type (°C)	R choc à 23 °C (kJ/m²)
Témoin 4	79,9	0,4	4
Essai 8	86,1	0,5	5

Exemple 6 comparatif (voir Figure 4)

Les essais suivants montrent l'inconvénient majeur de la présence d'un homopolymère produit secondaire habituel de la synthèse d'un dibloc.

Le dibloc poly(butadiène)-poly(méthacrylate de méthyle) PB-PMMA sans présence notable d'homopolymère est obtenu par la même voie de synthèse que le tribloc PS-PB-PMMA. Il a une M<sub>n</sub> de 100000 g.mol<sup>-1</sup> et est composé de 50% de PMMA et de 50% de PB en moles en nombre. L'homopolymère PB a été séparé par une extraction solide-liquide avec du cyclohexane comme solvant.

Le matériau constitué de 70 % de PVDF, de 25 % du dibloc PB-PMMA + 5 % d'homopolymère PB est obtenu de la même manière que dans les exemples précédents.

On mesure l'allongement à la rupture des matériaux apparaissant dans le tableau 7 avec les résultats suivants :

Tableau 7

Essais comparatifs N°	Compositions % en poids	Allongement à la rupture selon le test ISO
1	100 % PVDF	50 %
2	75 % PVDF + 25 % dibloc PB-PMMA	> 200 %
3	70 % PVDF + 30 % dibloc PB-PMMA	> 200 %
4	70 % PVDF + 25 % dibloc PB-PMMA + 5 % homopolymère PB	10%

L'essai N°4 montre la perte de résistance à l'allongement provoquée par la présence de 5 % de poly(butadiène).

La morphologie de l'essai N°2 apparaît à la Figure 4. On observe des nodules remplis uniformément d'une teinte noire ou sombre. Cette teinte correspond au marquage des blocs Poly(butadiène) par le tétraoxyde d'osmium. Ces blocs PB constituent donc l'intérieur des nodules.

Exemple Z (Voir Figure 7 et 8)

Différents triblocs PMMA-PB-PS ont été préparés selon le mode opératoire décrit dans EP 524054 ou EP 749987. Leurs caractéristiques sont reportées dans le tableau 8.

Tableau 8

Produit	% PMMA en poids	% PB en poids	% PS en poids	Total % en poids	M <sub>n</sub>	Ip
ABC1	36	28	35	99	80 400	1,7
ABC2	31	22	46	99	100 000	1,9
ABC3	34	31	35	100	113 300	1,8
ABC4	50	29	21	100	90 000	2,2
ABC5	33	36	31	100	80 000	2,0

La masse molaire M<sub>n</sub> de chaque tribloc est mesurée par chromatographie par exclusion stérique, les valeurs sont exprimées en g.mol<sup>-1</sup> en équivalent polystyrène. L'indice de polymolécularité Ip est défini par le rapport masse moléculaire en poids sur la masse moléculaire en nombre soit M<sub>w</sub> / M<sub>n</sub>.

Les fractions massiques en PMMA, PB et PS sont déterminées par RMN.

Ces produits contiennent une fraction de dibloc B-C (PS-PB) et d'homopolymère C (PS). B-C et C sont des intermédiaires de synthèse, ils ne représentent jamais plus de 25% du produit final.

33

Dans tous les cas, la température de transition vitreuse du bloc PB est de -90°C. Les séquences PMMA sont syndiotactiques à plus de 70%, le bloc PMMA a une Tg de 135°C.

Procédé de préparation

5 Dans une extrudeuse Bi-vis ZKS entre 230°C et 240°C, on mélange un de ces cinq triblocs ABC ci-dessus avec un PVDF commercial de la société Elf Atochem. Les compositions des différents mélanges réalisés sont données dans le tableau 9 ci-après.

10 Les granulés obtenus sont injectés sur une presse maling sous forme de barreaux de 80x10x4mm dont on mesure les propriétés mécaniques. Notamment la résistance aux chocs par le test de CHOC CHARPY ENTAILLE à différentes températures selon la norme ISO 179/93-1eA.

Tableau 9

Matériau		Résilience moyenne (kJ/m2)					
		Composition	23°C	0°C	-10°C	-20°C	-30°C
Témoin 1	Kynar 740		10,6 F	10 F	9,6 F	9 F	6,6 F
Essai 1	Kynar 740/ABC1	90/10	31,5	15 F	15 F	12,6 F	11,6 F
Essai 2	Kynar 740/ABC1	85/15	47	26	16 F	13,6 F	12,4 F
Essai 3	Kynar 740/ABC1	80/20	55	55	52	22	16 F
Essai 4	Kynar 740/ABC1	75/25	55	55	52	49	18 F

15

34

Essai 5	Kynar 740/ABC2	85/15	32	15 F	15 F	14 F	12 F
Essai 6	Kynar 740/ABC2	75/25	36	32	16	17 F	15 F
Essai 7	Kynar 740/ABC3	85/15	51	18	15 F	14 F	11 F
Essai 8	Kynar 740/ABC3	75/25	54	53	42	21	15 F
Essai 9	Kynar 740/ABC4	80/20	45	45	40	17	13 F
Essai 10	Kynar 740/ABC5	85/15	37	37	33	16	42 F
Essai 11	Kynar 740/ABC5	80/20	37	35	33	23	12 F
Essai 12	Kynar 740/ABC5	75/25	38	36	37	32	22
Témoin 2	Kynar 400		30	17	15 F	15 F	12 F
Essai 13	Kynar 400/ABC1	80/20	98	95	85	80	50

Les valeurs indiquées avec un " F " correspondent aux échantillons qui présentent une rupture fragile. Les autres échantillons présentent une rupture ductile.

5 Comparaison des essais 1 à 13 au témoin 1 :

Il est remarquable qu'un renforcement aux chocs soit obtenu avec tous les triblocs ABC testés

35

Comparaison des essais 1, 2, 3 et 4, comparaison des essais 5 et 6, comparaison des essais 7 et 8, comparaison des essais 10, 11 et 12 :

Nous constatons que l'amélioration est d'autant plus importante que le taux de tribloc est important dans la plage 10 à 25%. Ceci se traduit par un décalage vers les basses températures de la température de transition ductile/fragile. Cette propriété est essentielle pour de nombreuses applications.

Compromis module/choc :

- Habituellement l'amélioration du choc se fait aux détriments du module.
- Il est remarquable que cette amélioration des propriétés choc du PVDF soit obtenue d'une part sans baisse significative (<10%) du module de flexion du PVDF, d'autre part sans baisse de la température de fusion du matériau (<3°C)
- Il est à noter que, pour la première fois à la connaissance de la demanderesse, un matériau constitué de plus de 80% de PVDF (essai 14), ayant un module sensiblement également au PVDF et une température de fusion sensiblement égale au PVDF présente un comportement ductile en Choc Charpy entaillé à -30°C.

Morphologie :

Tous ces matériaux ont une morphologie spécifique

- La figure 8 correspond à l'essai 4. On constate que dans les nodules, des blocs PB apparaissent révélés à l'intérieur d'une zone interne constituée majoritairement de blocs C et entourée d'une zone périphérique externe continue formant une sorte d'anneau noir contenant les blocs PB des triblocs. Par différence avec l' exemple 1 dans lequel le tribloc ne contient pas de dibloc, l'examen des morphologies permet d'affirmer que les blocs PB situés à l'intérieur des nodules sont attribuables aux diblocs PS-PB.

La figure 7 correspond à l'essai 9. Elle montre une morphologie analogue à celle de l'essai 4 à un plus fort grossissement.

La régularité des domaines peut être légèrement altérée lors de la transformation (effet du cisaillement).

- Remarque sur la transformation (facilité d'obtention de ces matériaux) :
- De façon tout à fait surprenante nous avons constaté que les propriétés des matériaux obtenus ne sont pas dépendantes de l'état sous lequel se présentent

36

les produits avant mélange. Ainsi en mélangeant des granulés de PVDF et une poudre de tribloc on obtient les mêmes résultats qu'en mélangeant une poudre de PVDF et une poudre de tribloc, ou une poudre de PVDF et des granulés de tribloc, ou des granulés de PVDF et des granulés de tribloc.

Exemple 8

Dans une extrudeuse Bi-vis ZKS entre 230°C et 240°C, on mélange un tribloc ABC avec un PVDF commercial de la société Elf Atochem. Les compositions des différents mélanges réalisés sont données dans le tableau 8.

- Les granulés obtenus sont injectés sur une presse minling sous forme d'éprouvettes ISO ½ (2mm d'épaisseur) dont on mesure le comportement en traction. La déformation de l'éprouvette est contrôlée à l'aide d'un extensomètre laser, la vitesse de traction est de 25mm/min, la température est contrôlée à 23°C. Les courbes de contrainte en fonction de l'allongement sont représentées sur la figure 11 et les principaux résultats repris dans le tableau 10.

Tableau 10

	Matériau		Comportement en traction	
		Composition	e <sub>r</sub> (%)	Commentaire
Témoin 1	Kynar 740		60	Striction très marquée
Essai 1	Kynar 740/ABC4	85/15	70	Très faible striction
Essai 2	Kynar 740/ABC4	80/20	130	Pas de striction, Pas de seuil de plasticité détectable, déformation homogène
Essai 3	Kynar 740/ABC4	70/30	200	Pas de striction, seuil de plasticité à peine détectable, déformation homogène

Commentaire :

L'addition de tribloc ABC au PVDF modifie complètement son comportement en traction. Un matériau qui ne strictionne pas et qui se déforme de façon homogène est obtenu. Cette propriété est essentielle pour de nombreuses applications où

37

l'apparition d'un endommagement (striction) au-delà de 10% d'allongement est néfaste.

Il est surprenant que cette modification du comportement en traction soit obtenue sans diminution significative du module du matériau.

5 Réalisation de films :

A partir des granulés de ABC+PVDF des films ont été mis en œuvre sur une microextrudeuse de marque Randcastle RC-P0500. Le profil de température a été fixé à 210°C dans les deux premières zones de chauffe et à 185°C au niveau de la filière. Des films d'épaisseurs dont on peut contrôler l'épaisseur entre 10µm et 400µm ont été obtenus.

Des essais de traction sur ces films ont été réalisés. Le film de PVDF (Kynar 740) strictionne, alors que les films obtenus par mélange du Kynar 740 avec 15% d'ABC1 et les films obtenus par mélange du Kynar 740 avec 15% d'ABC4 ne présentent pas de striction et se déforment de façon homogène. Cette propriété est importante pour des applications en films ou sous forme de bulle dans l'extrusion-soufflage.

Elle permet aussi de réaliser des produits pour réaliser des liants de coextrusion.

Mesures de perméabilité aux essences et aux solvants.

20 A partir des films réalisés précédemment des mesures de perméabilité aux essences, au méthanol, au toluène, ont été réalisées. On constate que les matériaux ABC+PVDF conservent d'excellentes propriétés barrière.

La jonction de ces excellentes propriétés barrière, du comportement particulier en traction (absence de striction) et les excellentes propriétés choc font des matériaux ABC+PVDF des matériaux parfaitement adaptées à l'élaboration de tubes (mono ou multicouches) ou de pièces extrudées ou moulées servant à transporter ou à stocker des essences, des solvants organiques ou des fluides agressifs.

Exemple 9 : PVC + Tribloc PMMA-PB-PS

30 L'addition de tribloc ABC au PVC facilite la transformation de celui-ci. Ceci peut être mis en évidence par une mesure du temps nécessaire à obtenir une feuille fondue homogène sur une calandre à bi-cylindres contrarotatifs (il est noté

38

temps de fusion). De plus, l'addition de tribloc ABC conduit à un matériau dont les propriétés choc (mesuré selon la norme ISO179/93-1EA) et le Point Vicat (mesuré selon la norme ISO 306/94-B50) sont améliorés. Ce résultat est tout à fait surprenant en effet :

- 5 -les additifs choc classiques du PVC tels que les coresshell (MBS) et les coresshell acryliques conduisent à une diminution du point Vicat.
- les additifs " chaleur " classiques du PVC permettent d'améliorer le point Vicat mais conduisent à une diminution des propriétés chocs.

Autre point surprenant, l'amélioration de toutes ces propriétés ne se fait pas aux détriments de la transparence du matériau.

10 Différents triblocs PMMA-PB-PS ont été préparés selon le mode opératoire décrit dans EP 524.054 ou dans EP 749.987. Leurs caractéristiques sont rappelées dans le tableau 11.

Tableau 11

15

Produit	%PMMA en poids	%PB en poids	%PS en poids	M <sub>n</sub>	I <sub>p</sub>
ABC1	36	28	35	80400	1.7
ABC4	50	29	21	90000	2.2

Effet sur la transformation

Plusieurs grades de PVC commerciaux d'Elf Atochem ont été utilisés, dont le Kwert varie entre 57 et 70. Ces produits ont été préformulés avec 2 parts de stabilisant thermique, 1.9 parts de lubrifiants externes et 1.5 parts de processing aid. Différents mélanges à sec ont été réalisés avec la même composition massique de 75% de PVC préformulé et de 25% de tribloc ABC.

Un de ses grades de PVC (KW67) a été formulé avec uniquement 0.6 part de lubrifiant et 2 parts de stabilisant thermique (sans processing aid), c'est le témoin n°4. Deux mélanges ont été réalisés avec 15% et avec 25% de tribloc ABC. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 12.

Tableau 12

Référence	Produit	Température des cylindres (°C)	Temps de mise en feuille (min)
Témoin 1	PVC KW57	190	12
Essai 1	Témoin1/ABC1 75/25	190	5
Essai 2	Témoin1/ABC4 75/25	190	9
Témoin 2	PVC KW67	200	29
Essai 3	Témoin2/ABC1 75/25	200	4
Essai 4	Témoin2/ABC4 75/25	200	12
Témoin 3	PVC KW70	215	7
Essai 5	Témoin3/ABC1 75/25	215	4
Essai 6	Témoin3/ABC4 75/25	215	6
Témoin 4	PVC KW67	190	> 30
Essai 7	Témoin4/ABC4 85/15	190	6
Essai 8	Témoin4/ABC4 75/25	190	5

5

Commentaires :

On constate que l'addition de tribloc réduit de façon significative le temps de mise en feuille du produit. Ceci constitue un avantage majeur de la formulation selon l'invention. D'autres produits ont le même effet, mais à notre connaissance aucun ne présente l'ensemble de propriétés de ces formulations (mise en oeuvre, Vicat, choc).

10

L'addition de tribloc ABC au témoin n°4 permet de transformer ce produit à 190°C alors qu'il ne peut être transformé seul à cette température.

Amélioration combinée des propriétés Choc et du point Vicat

Avec le même protocole que décrit précédemment différentes feuilles de mélanges PVC-ABC sont réalisées sur calandre bi-cylindres. Les feuilles obtenues sont moulées sous forme de plaques de 4 mm d'épaisseur sous presse, à 195°C pendant 8min.

15

Dans ces plaques sont découpées des barreaux de 80x10x4mm afin de réaliser des mesures de Choc Charpy entaillé à 23°C selon la norme ISO179/93-1EA. Sur ces plaques, les mesures de point Vicat sont réalisées selon la norme ISO 306/94-B50. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 13.

5

Tableau 13

Référence	Produit	Résilience à 23°C (kJ/m2)	Température Vicat 50N (°C)
Témoin 2	PVC KW57	5,5 F	79,5
Essai 9	Témoin2/ABC4 85/15	20	81,4
Essai 10	Témoin2/ABC4 80/20	30	82,3
Essai 6	Témoin2/ABC4 75/25	64	82,9
Essai 11	Témoin2/ABC4 60/40	25	83,6

Les valeurs indiquées avec un " F " correspondent aux échantillons qui présentent une rupture fragile. Les autres échantillons présentent une rupture ductile.

10

Structure

Tous ces matériaux ont une structure particulière comme décrit ci-après.

Ci joint un cliché de microscopie électronique en transmission réalisé sur un échantillon prélevé dans un barreau correspondant à l'essai 6 (figure 9).

15

De nouveau nous mettons en évidence que la structure est une caractéristique intrinsèque des matériaux selon la présente invention.

La régularité des domaines peut être légèrement altérée lors de la transformation (effet du cisaillement).

20

Un cliché de microscopie électronique en transmission a été réalisé sur un barreau endommagé (récupéré après le test de choc Charpy entaillé). La zone observée correspond à la zone où le matériau s'est déformé de façon ductile (figure 10). On constate sur ce cliché que de façon surprenante la déformation est extrêmement homogène. Des micro trous extrêmement nombreux se sont créés à l'intérieur des domaines constitués par les blocs B et C du tribloc ABC. La

25

création de ces trous est un facteur clef pour dissiper de l'énergie et donc de renforcer le matériau aux chocs

- Exemple 10 : Poly(vinylchlorure chloré) (PVCC) + Tribloc PS-PB-PMMA
- L'addition de tribloc ABC au PVCC facilite la transformation de celui-ci. Ceci peut être mis en évidence par une mesure du temps nécessaire à obtenir une feuille fondue homogène sur une calandre à bi-cylindres contra-rotatifs (il est noté temps de fusion). De plus, l'addition de tribloc ABC conduit à un matériau dont les propriétés choc (mesuré selon la norme ISO179/93-1EA) sont améliorées. Suivant le taux de chlore du PVCC cette amélioration des propriétés choc se produit conjointement avec une augmentation ou une diminution du point Vicat (mesuré selon la norme ISO 306/94-B50).

- Autre point surprenant, les triblocs permettent d'obtenir des valeurs de résistance aux chocs inégales à la connaissance de la demande.
- Autre point surprenant, l'amélioration de toutes ces propriétés ne se fait pas aux détriments de la transparence du matériau.

- Plusieurs grades de PVCC ont été utilisés, dont le Kwert varie entre 57 et 67 et dont le taux de chlore varie entre 62% et 69%. Ces produits ont été préformulés avec 2 parties en poids de stabilisant thermique, 1.9 parties de lubrifiants externes et 1.5 parties de processing aid. Différents mélanges à sec ont été réalisés avec 15% de tribloc ABC. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 14.

Tableau 14

Référence	Produit	Température des cylindres (°C)	Temps de mise en feuille (min)
Témoin 1	PVCC KW57 65%Cl	200	17
Essai 1	Témoin1/ABC1 85/15	200	6
Essai 2	Témoin1/ABC4 85/15	200	6
Essai 3	Témoin1/ABC6 85/15	200	7

Témoin 2	PVCC KW67 65%Cl	215	20
Essai 4	Témoin2/ABC1 85/15	215	3
Essai 5	Témoin2/ABC4 85/15	215	5
Essai 6	Témoin2/ABC6 85/15	215	8

Avec le même protocole que décrit précédemment différentes feuilles de mélanges PVCC+ABC sont réalisées sur calandre bi-cylindres. Les feuilles obtenues sont moulées sous forme de plaques de 4 mm d'épaisseur sous presse, à 195°C pendant 8min.

Dans ces plaques sont découpées des barreaux de 80x10x4mm afin de réaliser des mesures de Choc Charpy entaillé à 23°C selon la norme ISO179/93-1EA. Sur ces plaques, les mesures de point Vicat sont réalisées selon la norme ISO 306/94-B50. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 15.

Tableau 15

Référence	Produit	Résilience à 23°C (kJ/m2)	Température Vicat 50N (°C)
Témoin 1	PVCC KW57 65%Cl	2.7 F	102.9
Essai 7	Témoin1/ABC1 75/25	48.5	102
Essai 8	Témoin1/ABC6 75/25	8.7	104.2
Témoin 2	PVCC KW67 65%Cl	3.1 F	106.4
Essai 4	Témoin2/ABC1 85/15	9.3	103.4
Essai 5	Témoin2/ABC4 85/15	17.5	104.6
Témoin 3	PVCC KW57 62%Cl	3.2 F	90.3
Essai 9	Témoin3/ABC1 75/25	63.3	91.3
Essai 10	Témoin3/ABC6 75/25	8.5	94.4
Témoin 4	PVCC KW57 67%Cl	1.9 F	113.3
Essai 11	Témoin4/ABC1 75/25	23.6	107.1
Essai 12	Témoin4/ABC6 75/25	15.3	111.5
Témoin 5	PVCC KW57 69%Cl	1.8 F	124.5

Essai 13	Témoins/ABC1 75/25	13.3	113.6
Essai 14	Témoins/ABC6 75/25	10.4	117.6

Les valeurs indiquées avec un " F " correspondent aux échantillons qui présentent une rupture fragile. Les autres échantillons présentent une rupture ductile.

5 Conclusions :

Ajoutés aux PVCC dont le taux de Chlore est inférieur à 65%, les triblocs ABC permettent d'obtenir un matériau plus facilement transformable, dont le point Vicat est plus élevé et dont les propriétés chocs sont exceptionnelles.

10 Ajoutés aux PVCC dont le taux de Chlore est supérieur à 65%, les triblocs ABC permettent d'obtenir un matériau plus facilement transformable dont les propriétés chocs sont excellentes.

REVENDICATIONS

1. Composition destinée à être formée en un matériau ou un objet et comprenant :

- une résine thermoplastique semi-cristalline  $X_1$  ou plusieurs résines thermoplastiques compatibles  $X_1$  à  $X_n$  dont au moins une  $X_1$  est semi-cristalline, et
- au moins un copolymère à blocs (séquences),
- n étant un nombre entier égal ou supérieur à 1,

caractérisée en ce que :

10 - le copolymère à blocs comporte au moins trois blocs A, B et C reliés entre-eux dans cet ordre, chaque bloc étant soit un homopolymère soit un copolymère obtenu à partir de deux ou plusieurs monomères, le bloc A étant relié au bloc B et le bloc B au bloc C au moyen d'une liaison covalente ou d'une molécule intermédiaire reliée à l'un de ces blocs par une liaison covalente et à l'autre bloc par une autre liaison covalente, et en ce que :

- le bloc A est compatible avec la ou les résines thermoplastiques  $X_1$  à  $X_n$ ,
- le bloc B est incompatible avec la ou les résines thermoplastiques  $X_1$  à  $X_n$ , et incompatible avec le bloc A,
- le bloc C est incompatible avec la ou les résines thermoplastiques  $X_1$  à  $X_n$ , le bloc A, et le bloc B.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le bloc B a une température de transition vitreuse  $Tg_B$  inférieure à 23°C.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la  $Tg_B$  du bloc B est inférieure à 0°C.

25 4. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la  $Tg_B$  du bloc B est inférieure à -50°C.

5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le bloc C a une température de transition vitreuse  $Tg_C$  ou une température de fusion  $Tf_C$  supérieure à la  $Tg_B$  du bloc B.

30 6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le copolymère à au moins trois blocs A, B et C contient comme produits

secondaires de sa synthèse un copolymère dibloc B-C et éventuellement de l'homopolymère C.

7. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le copolymère à au moins trois blocs A, B et C contient comme produits secondaires de sa synthèse un copolymère dibloc A-B et éventuellement de l'homopolymère A.

8. Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le bloc B est choisi parmi les poly(diènes) notamment poly(butadiène), poly(isoprène) et leurs copolymères statistiques, ou encore parmi les poly(diènes) notamment poly(butadiène), poly(isoprène) et leurs copolymères statistiques, partiellement ou totalement hydrogénés.

9. Composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le bloc A est relié au bloc B par l'intermédiaire d'un oligomère résultant d'un enchaînement d'unités monomères d'au moins deux monomères différents dans un ordre alterné ou aléatoire.

10. Composition selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que le bloc B est relié au bloc C par l'intermédiaire d'un oligomère résultant d'un enchaînement d'unités monomères d'au moins deux monomères différents dans un ordre alterné ou aléatoire.

11. Composition selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce qu'elle contient :

- de 25 à 95 %, avantageusement d'au moins 50% et de préférence de 65 à 95% en poids de la ou des résines thermoplastiques  $X_1$  à  $X_n$ .

- le complément (à 100 %) en poids du copolymère comportant les trois blocs A, B et C reliés en eux, ces pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s) thermoplastique(s) avec le copolymère à blocs, et en ce que le copolymère à blocs comporte :

- 20 à 93 parties en poids de séquences A

- 5 à 68 parties en poids de séquences B

- 2 à 65 parties en poids de séquences C.

12. Composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'elle contient en poids :

- au moins 50% et de préférence de 65 à 95% de de poly(carbonate),  
- le complément à 100% du copolymère tribloc PMMA-PB-PS, et  
ces pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s) thermoplastique(s) et du copolymère à blocs.

13. Composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'elle contient en poids :

- au moins 50% et de préférence de 65 à 95% de poly(carbonate) PC, et  
- le complément à 100% du copolymère tribloc poly(méthacrylate de cyclohexyle)-PB-PS,

ces pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s) thermoplastique(s) et du copolymère à blocs.

14. Composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'elle contient en poids :

- au moins 50% et de préférence de 65 à 95% de poly(butylène téréphthalate) PBT, et

- le complément à 100% du copolymère tribloc PMMA-PB-PS, ces pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s) thermoplastique(s) et du copolymère à blocs.

15. Composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'elle contient en poids :

- au moins 50% et de préférence de 65 à 95% de poly(oxyéthylène) POE, et  
- le complément à 100% du copolymère tribloc PMMA-PB-PS,

ces pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s) thermoplastique(s) et du copolymère à blocs.

16. Composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'elle contient en poids :

- au moins 50% et de préférence de 65 à 95% de poly(propylène) PP, et  
- le complément à 100% du copolymère tribloc poly(méthacrylate de nonyle)-PB-PS,

ces pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s) thermoplastique(s) et du copolymère à blocs.



17. Composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'elle contient en poids :

- au moins 50% et de préférence de 65 à 95% de poly(amide) PA,
- le complément à 100% du copolymère tribloc poly(caprolactone)-PB-PS, ces pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s) thermoplastique(s) et du copolymère à blocs.

18. Composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'elle contient en poids au moins 50 % et de préférence de 65 à 95 % de résine(s) fluorée(s) thermoplastique(s) semi-cristalline(s) et le complément (à 100 %) en poids d'au moins un copolymère à blocs de masse moléculaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) supérieure ou égale à 20000 g.mol<sup>-1</sup>, et de préférence comprise entre 50000 et 200000 g.mol<sup>-1</sup>, constitué de :

- 20 à 93 et avantageusement de 30 à 60 parties en poids de séquences A,
  - 5 à 50 et avantageusement de 10 à 40 parties en poids de séquences B,
  - 2 à 50 et avantageusement de 5 à 40 parties en poids de séquences C,
- les pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s) fluorées(s) avec le copolymère à blocs.

19. Composition selon la revendication 18, caractérisée en ce qu'elle comprend du poly(difluorure de vinylène) (PVDF) en tant que résine fluorée thermoplastique et un copolymère tribloc poly(méthacrylate de méthyle)-poly(butadiène)-poly(styrène).

20. Composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'elle contient en poids au moins 50 % et de préférence de 65 à 95 % de résine(s) vinylique(s) thermoplastique(s) semi-cristalline(s) et le complément (à 100 %) en poids d'au moins un copolymère à blocs de  $M_n$  supérieure ou égale à 20000 g.mol<sup>-1</sup>, et de préférence comprise entre 50000 et 200000 g.mol<sup>-1</sup>, constitué de :

- 20 à 93 et avantageusement de 30 à 60 parties en poids de séquences A,
  - 5 à 68 et avantageusement de 11 à 55 parties en poids de séquences B,
  - 2 à 50 et avantageusement de 5 à 49 parties en poids de séquences C,
- les pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s) vinyliques(s) avec le copolymère à blocs.

21. Composition selon la revendication 20, caractérisée en ce qu'elle comprend du poly(chlorure de vinyle) (PVC) en tant que résine vinylique thermoplastique semi-cristalline et un copolymère tribloc poly(méthacrylate de méthyle)-poly(butadiène)-poly(styrène).

22. Composition selon la revendication 20, caractérisée en ce qu'elle comprend du poly(chlorure de vinyle) chloré (PVCC) en tant que résine vinylique thermoplastique semi-cristalline et un copolymère tribloc poly(méthacrylate de méthyle)-poly(butadiène)-poly(styrène).

23. Composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'elle contient en poids au moins 50 % et de préférence de 65 à 95 % de résine(s) thermoplastique(s) styrénique(s) semi-cristalline(s) et le complément (à 100 %) en poids d'au moins un copolymère à blocs de  $M_n$  supérieure ou égale à 20000 g.mol<sup>-1</sup>, et de préférence comprise entre 50000 et 200000 g.mol<sup>-1</sup>, constitué de :

- 20 à 93 et avantageusement de 30 à 60 parties en poids de séquences A,
  - 5 à 50 et avantageusement de 10 à 40 parties en poids de séquences B,
  - 2 à 50 et avantageusement de 5 à 40 parties en poids de séquences C,
- les pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s) styrénique(s) avec le copolymère à blocs.

24. Composition selon la revendication 23, caractérisée en ce qu'elle comprend du poly(styrène) en tant que résine styrénique thermoplastique semi-cristalline et un copolymère tribloc poly(styrène)-poly(butadiène)-poly(méthacrylate de méthyle).

25. Composition selon l'une des revendications 1 à 24, caractérisée en ce qu'elle contient en outre un ou plusieurs polymère(s) thermoplastique(s) D compatible(s) avec les séquences C, D étant présent en une quantité inférieure à 10 % de la masse totale résine(s) thermoplastique(s) X<sub>1</sub> à X<sub>n</sub> et du ou des copolymère(s) à blocs avec éventuellement ses produits secondaires.

26. Procédé de préparation d'un matériau ou d'un objet à partir de la composition selon l'une des revendications 1 à 25, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

49

-on mélange à l'état fondu la ou les résine(s) thermoplastique(s)  $X_1$  à  $X_n$  avec le ou les copolymère(s) à blocs et éventuellement le ou les polymère(s) thermoplastique(s) D et en présence éventuellement d'additifs et/ou de charges qui peuvent rester dans un état solide,

- 5 - le liquide ou la matière fondue (avec éventuellement les charges en suspension) ainsi obtenu(e) est refroidi(e) pour donner un matériau ou un objet à l'état solide.

27. Matériau ou objet ayant une composition selon l'une des revendications 1 à 25, caractérisé par la structure hétérogène spécifique suivante :

-la structure est formée d'une phase continue (matrice) formée essentiellement de la ou des résines thermoplastiques  $X_1$  à  $X_n$  contenant une phase discontinue dispersée de manière très régulière en nodules d'une taille  $D_n$  inférieure à 0,5 micromètre,

- 15 -chaque nodule comporte une zone interne constituée majoritairement ou essentiellement de blocs C et une zone périphérique externe contenant les blocs B des copolymères à au moins trois blocs A, B et C réités entre eux dans cet ordre, cette zone périphérique entourant de manière continue ou discontinue la zone interne.

28. Matériau ou objet selon la revendication 27, caractérisé en ce que le copolymère à au moins trois blocs A, B et C contient comme produits secondaires de sa synthèse un copolymère dibloc B-C et éventuellement de l'homopolymère C et que la structure hétérogène spécifique à cette composition est modifiée par le fait que la zone interne des nodules, constituée majoritairement ou essentiellement de blocs C, entoure un ou plusieurs domaines constitués essentiellement de blocs B du dibloc B-C.

29. Matériau ou objet selon la revendication 27 ou 28, caractérisé en ce que les nodules ont une taille  $D_n$  allant de 30 à 350 nanomètres.

30. Matériau ou objet selon la revendication 27 ou 28, caractérisé en ce que les nodules ont une taille  $D_n$  allant de 60 à 250 nanomètres.

50

31. Matériau ou objet selon l'une des revendications 27 à 30, caractérisé en ce que la distance entre deux nodules voisins  $D_i$  est comprise entre 1,1 et 5 fois la valeur de la taille  $D_n$ .

Figure 1

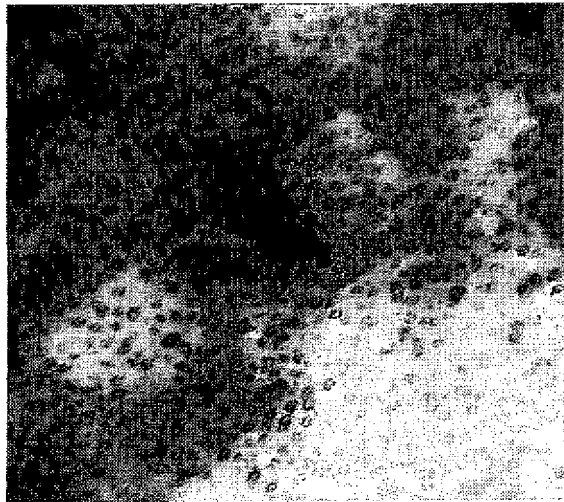
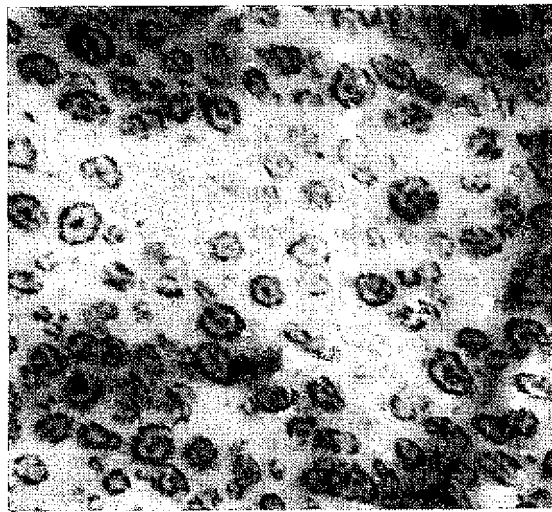


Figure 2

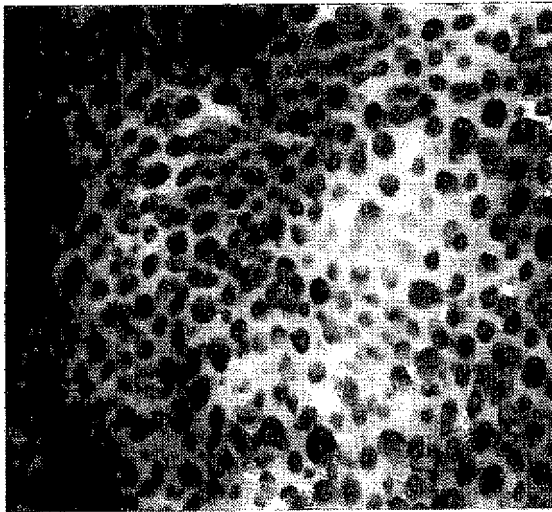


Figure 3



148P

Figure 4



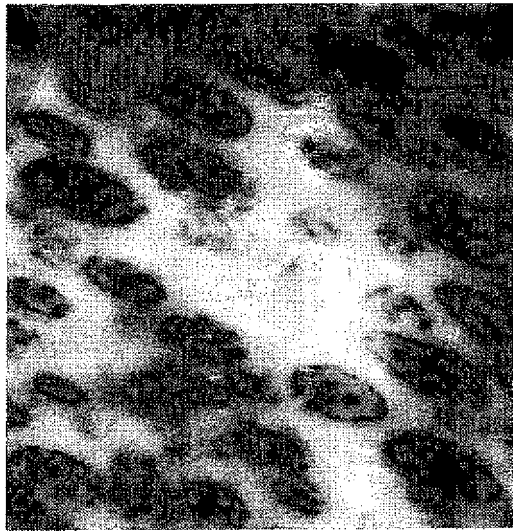
148P

Figure 5



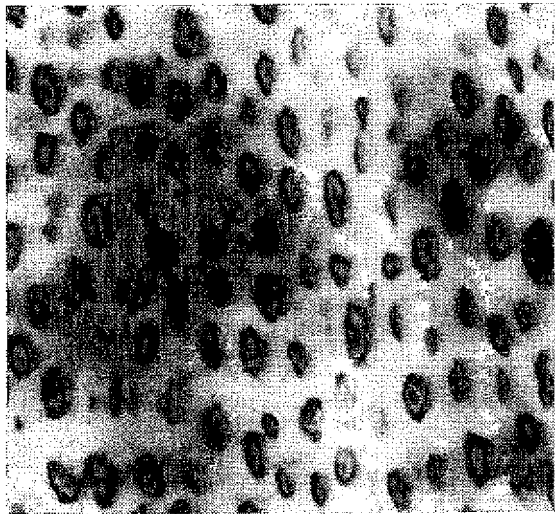
500 µm

Figure 6



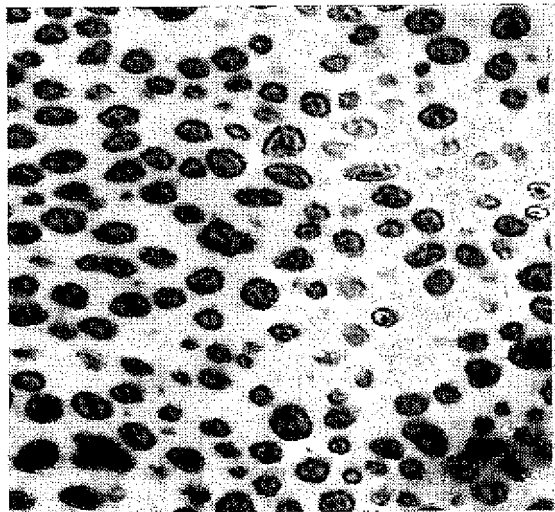
500 µm

7/10  
Figure 7



500 µm

8/10  
Figure 8



500 µm

